

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Compuestos organocatiónicos de rodio (I) Con derivados  
piridínicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Elena Pinilla Aguilar**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472639

T1  
546  
PIN

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

COMPUESTOS ORGANOCATIONICOS DE RODIO (I)

CON DERIVADOS PIRIDINICOS

M E M O R I A

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

ELENA PINILLA AGUILAR

615098898  
136248496

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

MADRID, 1979

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica, cuyo Director es el prof. Gutierrez Rios, y bajo la dirección del - prof. Luis A. Oro Giral.

Agradezco la colaboración a todas las personas que han contribuido de una manera u otra, a la realización de este trabajo.

## INDICE

I.- INTRODUCCION .....	7
II.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	19
II.A.- COMPLEJOS DEL TIPO $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2 \text{ClO}_4$ .....	20
II.B.- COMPLEJOS DEL TIPO $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}(\text{PPh}_3) \text{ClO}_4$ Y $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}\{\text{P}(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\} \text{ClO}_4$ .....	32
II.C.- COMPLEJOS DEL TIPO $ \text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2 \text{ClO}_4$ .....	38
II.D.- COMPLEJOS DEL TIPO: $ \text{Rh}(\text{CO})(\text{L}-\text{L})\{\text{P}(4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2 \text{ClO}_4$ .....	45
II.E.- COMPLEJOS DEL TIPO $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2 \text{BPh}_4$ .....	50
III.- PARTE EXPERIMENTAL .....	60
III.A.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS .	
Compuestos de formulación $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2 \text{ClO}_4$ (I-X)	61
Compuestos de formulación $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}(\text{PPh}_3) \text{ClO}_4$ y $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}\{\text{P}(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\} \text{ClO}_4$ (XI-XVI).....	103
Compuestos de formulación: $ \text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2 \text{ClO}_4$ (XVII-XXIV) .....	121
Compuestos de formulación: $ \text{Rh}(\text{CO})(\text{L}-\text{L})\{\text{P}(4-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2 \text{ClO}_4$ (XXV-XXX) ...	145
Compuestos de formulación $ \text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2 \text{BPh}_4$ (XXXI-XL) .....	163
III.B.- PRODUCTOS DE PARTIDA Y TECNICAS INSTRUMENTALES	201
IV.- CONCLUSIONES .....	204
V.- BIBLIOGRAFIA .....	208

Abreviaturas utilizadas:

2,5-norbornadieno .....	NBD
1,3-ciclooctadieno .....	COD
1,3-cicloheptadieno .....	CHD
piridina . .....	py
2-metilpiridina .....	2-Me-py
3-metilpiridina .....	3-Me-py
4-metilpiridina .....	4-Me-py
2,4-dimetilpiridina .....	2,4-Me <sub>2</sub> -py
2,5-dimetilpiridina .....	2,5-Me <sub>2</sub> -py
2,6-dimetilpiridina .....	2,6-Me <sub>2</sub> -py
3,4-dimetilpiridina .....	3,4-Me <sub>2</sub> -py
3,5-dimetilpiridina .....	3,5-Me <sub>2</sub> -py
2-etilpiridina .....	2-Et-py
4-etilpiridina .....	4-Et-py
2-bencilpiridina .....	2-Benz-py
4-bencilpiridina .....	4-Benz-py
2-metoxipiridina .....	2-MeO-py
2,2'-bipiridina .....	bipy
1,10-fenantrolina .....	phen
2,9-dimetil 1,10-fenantrolina .....	2,9-Me <sub>2</sub> -phen
trifenilfosfina .....	PPh <sub>3</sub>
tri(4-clorofenil)fosfina .....	P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

tri(4-clorofenil)fosfina .....	$P(4-F-C_6H_4)_3$
tri(3-metilfenil)fosfina .....	$P(3-Me-C_6H_4)_3$
tri(4-metilfenil)fosfina .....	$P(3-Me-C_6H_4)_3$
tri(4-metoxifenil)fosfina .....	$P(4-MeO-C_6H_4)_3$
tetrafenilborato sódico .....	$NaBPh_4$

## I.- INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION.

En los últimos años se ha desarrollado una amplia investigación en la síntesis y estudio de la actividad catalítica de complejos catiónicos de rodio(I), que contienen ligandos diolefínicos. La mayor parte de los estudios realizados han sido sobre complejos de formulación general  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+\text{A}^-$ , en los que L representa ligandos fósforo dadores. Así, se han sintetizado mediante diversos caminos (1-11) una familia extensa de compuestos del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+\text{A}^-$  donde L son ligandos monodentados como  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $\text{Ph}_x\text{R}_{3-x}$  (R=Me o Et),  $\text{P}^i\text{Bu}_3$ , así como diversas fosfinas quirales capaces de inducir reacciones asimétricas (12-38).

Estos complejos reaccionan con hidrógeno molecular con formación de especies catiónicas del tipo  $[\text{RhH}_2\text{L}_2\text{S}_2]^+$  (S = disolvente) y en ciertos casos han podido ser aislados por Schrock y Osborn (39) y Heras (11). Sin embargo desde un punto de vista de aplicación no es necesario su aislamiento, ya que, pueden generarse disoluciones activas catalíticamente por tratamiento de los complejos  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]^+\text{A}^-$  con hidrógeno molecular, excepto cuando  $\text{A}^- = \text{BPh}_4^-$ , debido a su capacidad coordinativa como areno (11, 40). Estos catalizadores son sumamente versátiles y se ha conseguido -



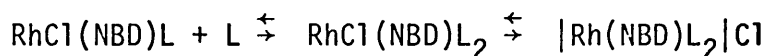
la hidrogenación catalítica de mono y diolefinas (2,5,39,41), alquinos (42,43) y cetonas (44) y cuando se utilizan fosfinas quirales es posible la realización de procesos de hidrogenación asimétrica (12-38).

En particular los catalizadores derivados de esta familia de complejos de formulación  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]\text{A}$  presentan notables ventajas frente a otros catalizadores homogéneos. Así, estos complejos diolefínicos catiónicos que estrictamente deberían definirse como precursores de catalizador, pueden prepararse con rendimientos elevados a través de caminos generalmente simples y dan productos razonablemente estables. Por otra parte, en el tratamiento previo, la diolefina es completamente eliminada por hidrogenación (39) y da lugar a vacantes potencialmente utilizables por el sustrato insaturado a hidrogenar. Finalmente este tipo de complejos son solubles en disolventes polares y permiten su heterogeneización si se utilizan polímeros adecuados (45), muestran además una elevada selectividad, de modo que el complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_2\text{Me})_2]\text{PF}_6$  es capaz de hidrogenar 2-hexino a cis-2-hexeno con una selectividad del 98% (42), mientras que el norbornadieno es hidrogenado a norborneno con una selectividad del 97% (41).

Schrock y Osborn (6) sugieren que la formación de especies catión-

nicas del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]\text{Cl}$ , a partir del complejo dímico  $[\text{RhCl}(\text{diolefina})]_2$ , transcurre a través de especies pentacoordinadas de formulación  $\text{RhCl}(\text{diolefina})\text{L}_2$ . La existencia de este tipo de especies había sido detectada por medidas de resonancia magnética nuclear por Vrieze et al. (46) y Denise et al. (47).

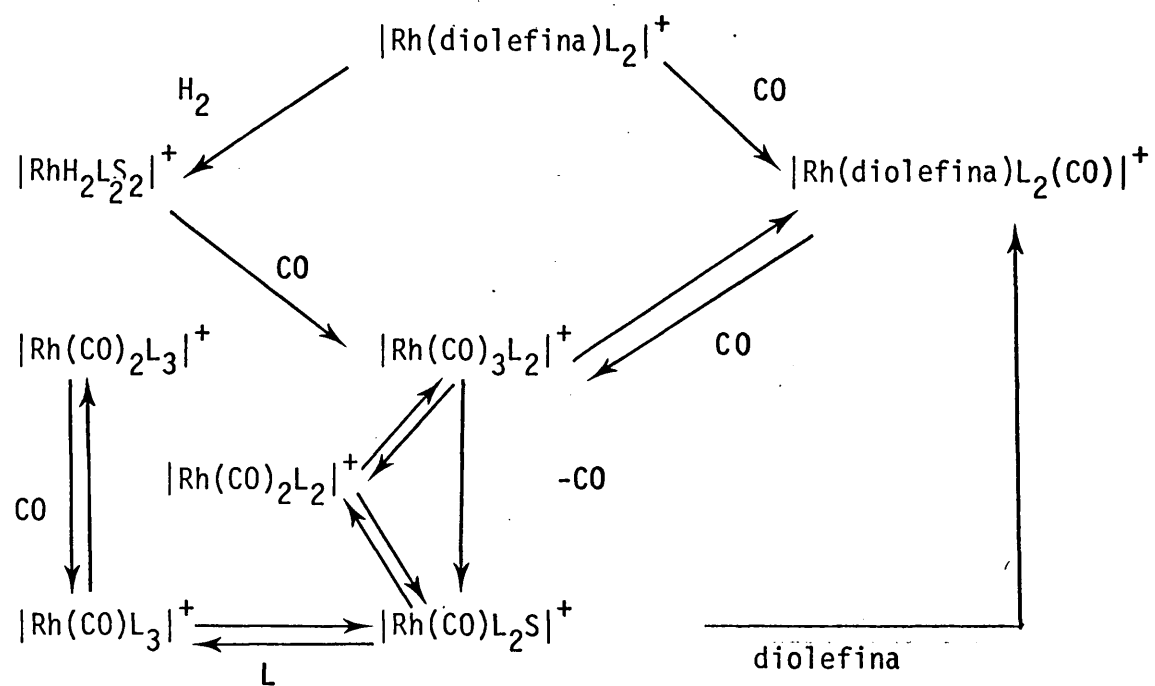
Estos complejos intermedios han sido recientemente aislados por Oro y Heras (48) cuando se utiliza 2,5-norbornadieno como diolefina, debido a su capacidad  $\pi$ -aceptora (49), y ligandos triarilfosfina de baja basicidad como  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ . Los estudios realizados han puesto de manifiesto la existencia de un equilibrio del tipo:



De modo que, la adición de aniones voluminosos tales como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{BPh}_4^-$ , facilita la precipitación de las correspondientes especies catiónicas  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]^+\text{A}^-$ .

Estos complejos catiónicos con ligandos auxiliares de tipo fosfina, son asimismo precursores de catalizador en reacciones de hidroformilación de olefinas (50-52) y se han estudiado con detalle las reacciones de carbonilación e hidrogenación (6,11), que

se recogen en el esquema siguiente, en el que S = molécula de soluvente y L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  o  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ .



Los estudios realizados sobre la actividad catalítica de compuestos análogos con ligandos nitrogeno dadores han sido menos desarrollados. Los primeros ejemplos conocidos son los compuestos descritos por Green et al. (1,53) de formulación  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{CH}_3\text{-CN})_2]\text{BF}_4$ , con 1,5-ciclooctadieno y 2,5-norbornadieno como diolefina. Estos compuestos se sintetizaron por la reacción de desplazamiento de una molécula de diolefina del compuesto  $[\text{Rh}(\text{diolefina})_2]\text{BF}_4$ , que previamente estos autores prepararon a partir de la especie  $\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{acac})$ . Mediante este tipo de reacciones de desplazamiento se sintetizaron nuevos compuestos con ligandos de tipo fosfina, fosfito y bipyridina (53), así como arenos, olefinas, benzonitrilo y anilina (54) y como anión precipitante en todos los casos el tetrafluoroborato.

El complejo antes mencionado  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CH}_3\text{-CN})_2]\text{BF}_4$  es un catalizador capaz de hidrogenar 1-hexeno sin isomerización concurrente, 1,5-ciclooctadieno selectivamente a cicloocteno, así como actuar catalíticamente en la desproporción de 1,3-ciclohexadieno, lo que ha dado lugar a varias patentes internacionales (55-57).

Otros organocomplejos catiónicos de rodio(I) con diolefina coordinada y ligando nitrogenado son los descritos por Mestroni et

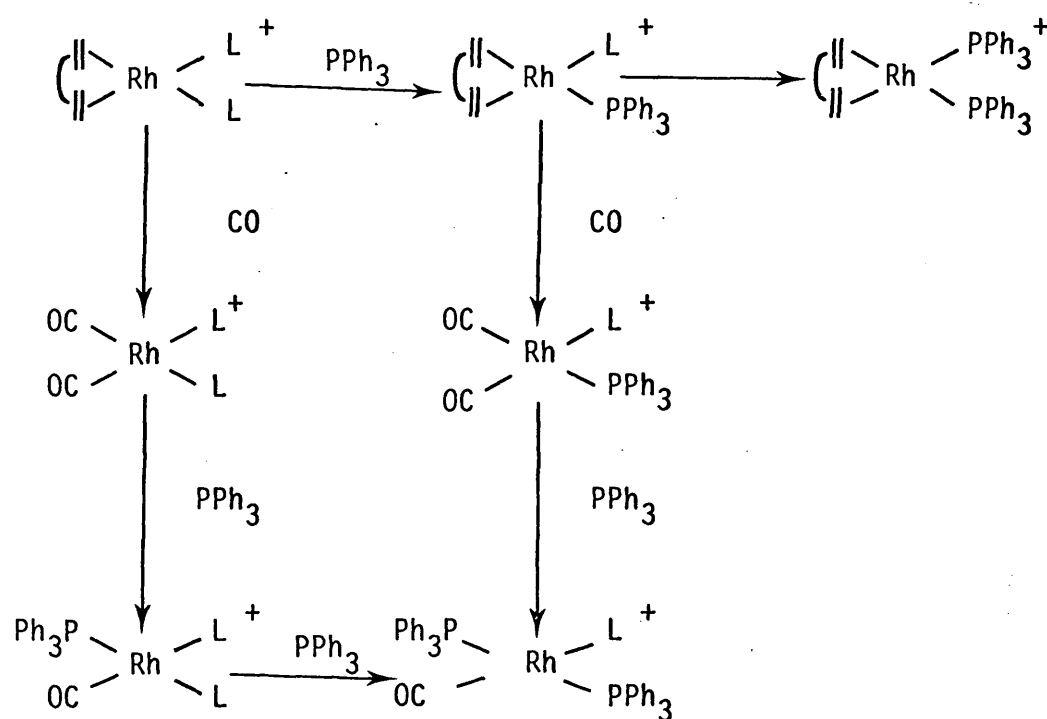
al. del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{quel})]\text{A}$  que utilizan ligandos bidentados que son sistemas quelantes del tipo: 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina (58,59). Posteriormente también se han descrito compuestos con ligandos quelatos del tipo 8-aminoquinoleina, dipiridilcetona y fenantrolinas sustituidas, que han sido sometidos a estudios de actividad antibactericida, antiviricida y antineoplásica (60-63), así como con algunas bases de Schiff derivadas del 2-piridinaldehído (64), que han permitido la obtención de complejos ópticamente activos.

En el caso particular de ligandos quelato de tipo 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina y 1,5-hexadieno como diolefina, los autores anteriormente citados ponen de manifiesto (65,66) que los compuestos presentan cierta capacidad de actuar como catalizadores de hidrogenación de dobles enlaces del tipo  $(\text{C} = \text{C})$  o  $(\text{C} = \text{O})$ .

También se han realizado estudios con ligandos monodentados de tipo piridina, picolina, lutidina (67,68), así como imidazol (2), y nitrilos mono y bidentados (69) y como diolefina 1,5-ciclooctadieno.

Asimismo, se ha descrito una extensa familia de complejos de for

mulación  $[\text{Rh}(\text{dioléfina})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  donde los ligandos auxiliares son ligandos bidentados del tipo diamina alifática o monodentados tales como quinoleína o isoquinoleína (70-72) en los que se ha realizado estudios detallados sobre su reactividad, que se recogen en el esquema siguiente:



$\text{L}$  = ligando nitrogeno dador monodentado.

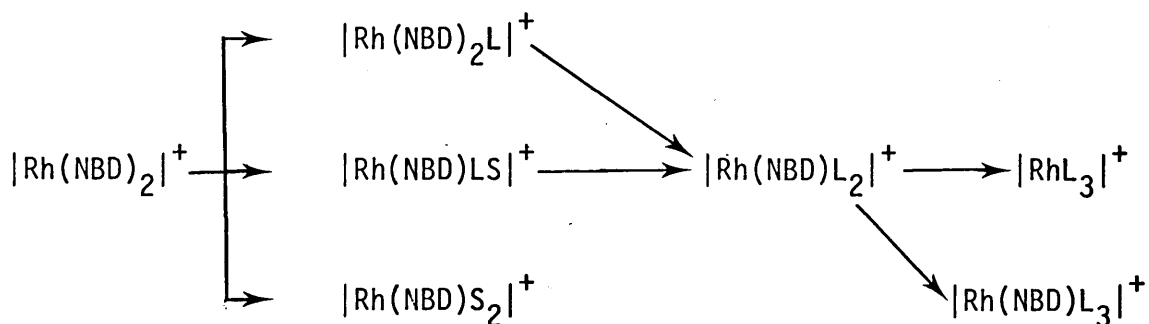
En general, estos compuestos, así como sus derivados dicarbonilados presentan actividad catalítica en proceso de hidrogenación - de olefinas cíclicas y terminales (69,72), así como en procesos de hidroformilación (50).

En lo que respecta a complejos mixtos conteniendo ligandos nitrógeno y fósforo dadores son muy escasos los compuestos que presentan resultados positivos en cuanto a su actividad catalítica. -  
Unicamente se conocen  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{py})\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  (2), -  
 $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{quin})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  (72) y una reducida familia de complejos con acetonitrilo y fosfinas arílicas de tipo -  
 $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acn})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]\text{ClO}_4$  (69).

Desde un punto de vista de síntesis es de particular interés, para el trabajo desarrollado en esta Memoria, los complejos -  
 $[\text{Rh}(\text{diolefina})_2]\text{ClO}_4$ , que se aislan fácilmente por reacción de -  
 $[\text{RhCl}(\text{diolefina})]_2$  con perclorato de plata, en presencia de exceso de diolefina (72,73).

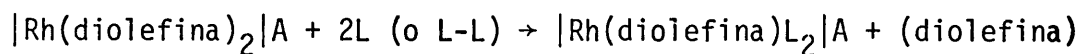
Así, un reciente estudio por resonancia magnética nuclear (74) - sobre la interacción del complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{ClO}_4$  con diferentes ligandos que contienen átomos dadores del grupo Vb, permite pro

poner el siguiente esquema de reacción, en el que el tipo de ligando condiciona la estequiometría del producto final.



Cuando se utiliza el 1,5 ciclooctadieno como diolefina, se aísla únicamente el complejo pentacoordinado  $[\text{Rh}(\text{COD})_2(\text{SbPh}_3)]\text{ClO}_4$  (74), mientras que el uso de 2,5-norbornadieno, que presenta una mayor capacidad  $\pi$ -aceptora (49) permite aislar compuestos pentacoordinados del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2\text{L}]\text{ClO}_4$ , donde  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{AsMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{SbPh}_3$  (7) y  $\text{PPh}_3$  (74).

Como se ha mencionado anteriormente una de las moléculas de diolefina puede desplazarse muy fácilmente según la reacción:



aunque en ocasiones se puede producir el desplazamiento de ambas



diolefinas coordinadas con formación de especies  $[\text{RhL}_4]^+$  cuando  $\text{L} = \text{PPhMe}_2$  (1), o  $[\text{RhL}_3]^+$  cuando  $\text{L} = \text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (74). De un modo similar la adición de  $[\text{NO}]\text{BF}_4$  al complejo  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ , en acetonitrilo, conduce a la formación del compuesto  $[\text{Rh}(\text{acn})_4(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$  (75).

Por otra parte, los complejos de formulación  $[\text{Rh}(\text{diolefina})_2]\text{A}$ , - reaccionan con diversos nucleófilos sin que se produzca un ataque detectable sobre el doble enlace, y dan lugar simplemente a los - correspondientes derivados neutros ( $\text{NaI}$ ,  $[\text{RhI}(\text{COD})]_2$ ;  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$ , -  $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NBD})$ ;  $\text{Na}(\text{R-COO})$ ,  $[\text{Rh}(\text{R-COO})(\text{diolefina})]_2$ ) (1,53,73).

Como ya se ha mencionado anteriormente, son conocidos algunos complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]\text{PF}_6$  con ligandos de tipo piridina, los cuales constituyen una base para el estudio y preparación de los compuestos análogos  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{A}$  que se describen en esta Memoria.

El uso del 2,5-norbornadieno como diolefina se debe, a que a pesar de su mayor estabilidad termodinámica en su coordinación al átomo de rodio, es cinéticamente más labil (49), respecto a la que presenta el 1,5-ciclooctadieno. Asi, en especies del tipo - -

17

$[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{PPh}_3)_2]^+$  ha sido descrito por Schrock y Osborn - (39) que la hidrogenación en el complejo con 2,5-norbornadieno es cien veces más rápida que en el derivado análogo con 1,5-ciclooctadieno, lo que facilita la formación de especies catalíticamente activas.

Logicamente el comportamiento de los complejos depende de todos los ligandos presentes, y se ha encontrado que pequeñas variaciones en la basicidad de los ligandos de tipo fosfina, pueden modificar de modo importante su reactividad y actividad catalítica - (69,76-78). Este hecho justifica que en los compuestos estudiados en esta Memoria, se hayan utilizado como ligandos auxiliares, derivados de piridina con sustituyentes preferentemente alquílicos, en varias posiciones que pueden influir electrónicamente y estéricamente sobre el complejo catiónico.

Como precipitante se ha utilizado un anión de baja capacidad coordinativa como el grupo  $\text{ClO}_4^-$ , y también otro de mayor capacidad de coordinación como  $\text{BPh}_4^-$  con objeto de estudiar en este último caso la competencia, con referencia al átomo de rodio, - de dicho anión frente a los varios tipos de ligandos nitrogenadores.

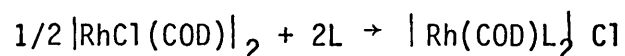
Otro objetivo de este trabajo lo constituye la síntesis y estudio de nuevos complejos mixtos de rodio(I), que contienen nitrogeno dadores de tipo piridina y fósforo dadores de tipo  $P(RC_6H_4)_3$ . Estos compuestos mixtos que se describen responden a las formulaciones  $[Rh(NBD)L\{P(R-C_6H_4)_3\}]ClO_4$ ,  $[Rh(CO)L\{P(R-C_6H_4)_3\}_2]ClO_4$  y  $[Rh(CO)(L-L)\{P(R-C_6H_4)_3\}_2]ClO_4$ .

## II.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

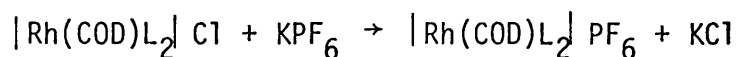
## II.A COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2] \text{ClO}_4$

### II.A.1 CONSIDERACIONES GENERALES

De acuerdo con los trabajos iniciales de Denise et al. (67), la adición de piridina y derivados de la misma, a suspensiones etanólicas de bis(ciclooctadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio(I), da lugar a la solubilización del mismo según la reacción siguiente:



Por adición de aniones voluminosos del tipo  $\text{KPF}_6$  es posible la precipitación de complejos catiónicos del tipo  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+ \text{PF}_6^-$ , según la reacción:



Sin embargo, no se conocen apenas compuestos análogos conteniendo como ligando el 2,5-norbornadieno. Esta diolefina, presenta tendencia a la dimerización y trimerización en complejos de rodio - (7,54,74), y aunque dificulta el aislamiento de los mismos por - formación de aceites, confiere a dichos compuestos una mayor reacac

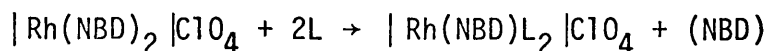
tividad frente al hidrógeno (39). Este hecho es importante para la posible utilización de estos compuestos como catalizadores de hidrogenación.

En este capítulo describimos la preparación de una familia de complejos catiónicos de rodio(I) con norbornadieno y ligandos auxiliares del tipo piridina.

## II.A.2 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

Para obtención de los complejos catiónicos que se discuten en este apartado, el material de partida utilizado es el  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{ClO}_4$  obtenido por reacción de  $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$  (79) con  $\text{AgClO}_4$  en presencia de exceso de diolefina (72).

La adición de un exceso del correspondiente ligando piridínico a la disolución roja de  $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{ClO}_4$  en diclorometano, da lugar a un inmediato cambio de color debido a la formación de perclorato complejos catiónicos según la reacción:



Estos complejos se aislan según se describe en la parte experimenen

tal. Todos ellos son sólidos microcristalinos, de color amarillo, insolubles en eter etílico, ligeramente solubles en metanol y etanol y solubles en diclorometano y acetona. Todos son estables al aire, excepto en los casos en que el ligando es la 3-metilpiridina y 4-metilpiridina, que descomponen con el tiempo. En algunos casos se han purificado por disolución en diclorometano y posterior precipitación en eter etílico.

La tabla I recoge los datos analíticos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, que en todos los casos son concordantes con los calculados teóricamente.

La tabla II presenta los puntos de fusión o descomposición, medidas de conductividad de los compuestos y rendimiento de la reacción. Las medidas de conductividad, realizadas en disolución de acetona, ponen de manifiesto que en todos los casos se trata de electrolitos uni-univalentes.

La tabla III muestra las frecuencias a las que aparecen las bandas mas significativas, tomadas de los espectros infrarrojos de los compuestos.

El ión perclorato por tener estructura tetraédrica, pertenece al

TABLA I

DATOS ANALITICOS DE COMPLEJOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ 

L	C (%)	H (%)	N (%)
2-Me-py	46,75 (47,50)	4,62 (4,58)	5,79 (5,83)
3-Me-py	46,61 (47,50)	4,22 (4,58)	5,48 (5,83)
4-Me-py	46,86 (47,50)	4,32 (4,58)	5,96 (5,83)
2,4-Me <sub>2</sub> -py	49,09 (49,61)	5,01 (5,12)	5,42 (5,51)
2,5-Me <sub>2</sub> -py	49,96 (49,61)	5,06 (5,12)	5,44 (5,51)
3,4-Me <sub>2</sub> -py	50,02 (49,61)	5,14 (5,12)	5,81 (5,51)
3,5-Me <sub>2</sub> -py	50,57 (49,61)	5,07 (5,12)	5,58 (5,51)
2-Benz-py	58,86 (58,81)	4,75 (4,74)	4,43 (4,43)
4-Benz-py	57,75 (58,81)	4,39 (4,74)	4,41 (4,43)
2-MeO-py	45,72 (44,48)	4,29 (4,30)	5,68 (5,46)



TABLA II

PUNTOS DE FUSION, MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD Y RENDIMIENTOS  
DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

L	P.F. (°C)	$\Lambda_m$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Rend. (%)
2-Me-py	172-180 <sup>a</sup>	133	82
3-Me-py	95-97 <sup>a</sup>	113	60
4-Me-py	121-123 <sup>a</sup>	140	55
2,4-Me <sub>2</sub> -py	145-150 <sup>a</sup>	130	85
2,5-Me <sub>2</sub> -py	210-215 <sup>a</sup>	140	98
3,4-Me <sub>2</sub> -py	135-140 <sup>a</sup>	136	80
3,5-Me <sub>2</sub> -py	195-205 <sup>a</sup>	145	74
2-Benz-py	135-137	143	45
4-Benz-py	122-125 <sup>a</sup>	128	48
2-MeO-py	164-170 <sup>a</sup>	142	63

<sup>a</sup>-fusión con descomposición

TABLA III

FRECUENCIAS ( $\text{cm}^{-1}$ ) MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ESPECTROS  
 INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

L	$\text{ClO}_4^-$		NBD			L
	$\nu(\text{Cl-O})$	$\delta(\text{Cl-O})$	$\beta(\text{C-H})$	$\rho(\text{C-H})$	$\beta(\text{CH}_2)$	
2-Me-py	1075f	620f	1303f	768m	1150f	frecuencias modifi cadas por coordina ción 1602f 550d 470m
3-Me-py	1090f	621f	1304f	740m	1155d	1602f 550d 470d
4-Me-py	1080f	620f	1300f	770d	1150h	1615f 550d
2,4-Me <sub>2</sub> -py	1085f	620f	1300f	770m	1150m	1618f 550m 450m
2,5-Me <sub>2</sub> -py	1085f	618f	1300f	770m	1150d	1609m 540d 443d
3,4-Me <sub>2</sub> -py	1070f	620mf	1300f	760m	1150m	1605f 545m 450m
3,5-Me <sub>2</sub> -py	1080f	612f	1300f	760m	1150m	1592m 545d 450d
2-Benz-py	1080f	620f	1307m	770m	1152d	1600m 540d 440d
4-Benz-py	1080f	618f	1300m	768m	1150d	1610m 545d 440d
2-MeO-py	1090f	618f	1300m	768m	1150d	1610m 545h 440d

grupo de simetría  $T_d$ , y presentan cuatro modos de vibración del enlace cloro-oxígeno (80), de los cuales solo dos son activos al infrarrojo, la vibración de tensión asimétrica que aparece próxima a  $1.100\text{ cm}^{-1}$  y la vibración de deformación asimétrica que se observa en el rango de  $600\text{ a }620\text{ cm}^{-1}$  (81). Cuando el ión perclorato se coordina a un metal como ligando monodentado cada una de las dos bandas anteriores se desdobla en dos, y en el caso de actuar como ligando bidentado el desdoblamiento de las bandas es aun mayor. Ello se debe al cambio de grupo de simetría  $T_d$  a  $C_{3v}$  y  $C_{2v}$  respectivamente.

En los valores de las frecuencias recogidas en la tabla III, se observan unicamente dos bandas en la región de  $1.080\text{ y }620\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma la naturaleza ionica del grupo perclorato en todos los casos.

Por otra parte, de la observación de los valores de las bandas debidas al norbornadieno, se puede deducir la presencia del mismo coordinado al metal. La asignación de dichas bandas se ha realizado de acuerdo con los trabajos de Zakharova et al (82). También en la tabla III se recogen los valores a los que aparecen las bandas mas características de las piridinas sustituidas, que se modifican por efecto de coordinación (68,83,84).

La tabla IV recoge los valores de los desplazamientos químicos ( $\tau$ ) y de las constantes de acoplamiento expresadas en Hz para todos los complejos que han resultado estables en disolución. Dicha resonancia permiten observar la presencia del norbornadieno coordinado con absorciones a  $\tau$  8,60-8,75 ( $>CH_2$ ) y 5,79-5,94 ( $>CH + >CH$ ), así como la coordinación de los ligandos piridinicos. Generalmente es apreciable un notable descenso en los valores de  $\tau$  para los protones del anillo o de los sustituyentes próximos al átomo nitrógeno, lo cual indica que dichos protones se encuentran desapantallados por la coordinación del átomo de nitrógeno. Este hecho ya había sido observado en compuestos análogos (67,85,86). En la misma línea los valores observados para los protones olefinicos, están de acuerdo con un sistema rodio-norbornadieno en el que los ligandos de tipo piridina están en posición trans a la olefina (2,72).

A la vista de los compuestos aislados podemos observar un comportamiento uniforme en lo que se refiere a la formación de complejos tetracoordinados de formulación  $[Rh(NBD)L_2]ClO_4$ , en contraste con los resultados obtenidos por Draggett et al (87) que aislan especies pentacoordinadas catiónicas cuando la diolefina utilizada es el 1,3-cicloheptadieno de acuerdo con la reacción siguiente:

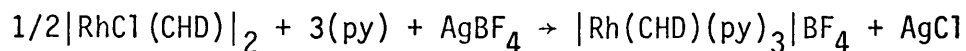


TABLA IV

DATOS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PROTONICA ( $\tau$ ) DE COMPLEJOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

L	Protones de NBD $\text{>CH} + \text{>CH}$	Protones de sutitu- yentes de L	Protones aromáticos	Ctes. de acoplami to ( $\text{H}_2$ )
2-Me-py	5,79	8,66	6,78(-Me)	$\text{J}_{5,6} \approx 6$
2,4-Me <sub>2</sub> -py	5,82	8,65	6,86(-Me <sub>2</sub> ) 7,66(-Me <sub>4</sub> )	$\text{J}_{5,6} \approx 5$
2,5-Me <sub>2</sub> -py	5,79	8,67	6,82(-Me <sub>2</sub> ) 7,59(-Me <sub>5</sub> )	$\text{J}_{3,4} \approx 8$ $\text{J}_{4,6} \approx 2$
3,4-Me <sub>2</sub> -py	5,83	8,63	7,68(-Me <sub>3</sub> ) 7,73(-Me <sub>4</sub> )	$\text{J}_{5,6} = 6$
3,5-Me <sub>2</sub> -py	5,82	8,66	7,67(-Me)	
2-Benz-py	5,94	8,74	5,00(-CH <sub>2</sub> -)	$\text{J}_{3,4} \approx \text{J}_{4,5} \approx 8$ $\text{J}_{4,6} \approx 6$
4-Benz-py	5,85	8,65	6,01(-CH <sub>2</sub> -)	$\text{J}_{5,6} = \text{J}_{2,3} = 6$
2-MeO-py	5,87	8,60	5,87(-Me)	$\text{J}_{4,6} \approx 2$ $\text{J}_{5,6} \approx 8$ $\text{J}_{3,4} \approx \text{J}_{4,5} \approx 6$

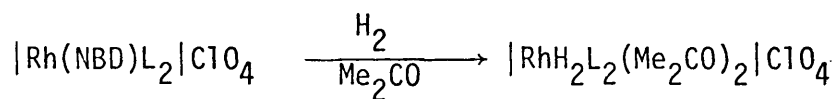
Una de las razones del interés de la preparación de este tipo de compuestos, reside en establecer su potencial capacidad catalítica en procesos de hidrogenación de olefinas. En este sentido los estudios realizados, según técnicas convencionales (72,88), han mostrado que dichos complejos reaccionan con hidrógeno a presión atmosférica y temperatura ambiente, dando lugar a disoluciones catalíticamente activas en procesos de hidrogenación de 1-hexeno. Así, el complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-MeO-py})_2]\text{ClO}_4$  presenta en acetona una velocidad de hidrogenación de aproximadamente  $1(\text{mol de hidrógeno})(\text{mol de rodio})^{-1}(\text{minuto})^{-1}$ , mientras que los homólogos complejos con derivados de piridina de mayor basicidad (89) como 2-Me-py o 2,4-Me<sub>2</sub>-py multiplica por un factor de aproximadamente cuatro dicha velocidad de hidrogenación.

Por otra parte, su capacidad de isomerización es relativamente baja, como lo demuestra el que el 1-hexeno es transformado fundamentalmente a hexano, mientras que el porcentaje máximo de 2-hexeno es siempre inferior al 6%. Este comportamiento es diferente al observado en complejos homólogos con ligandos de tipo fosfina (39).

El complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$  también es activo en procesos

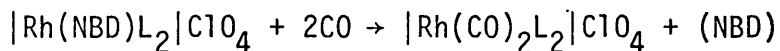
de hidrogenación de alquinos como 1-hexino y diolefinas como 1,4-ciclohexadieno y 2-metil-1,3-butadieno aunque su selectividad respecto a la formación específica de la correspondiente monoolefina es muy baja. Este hecho está en contraste con lo encontrado por Schrock y Osborn (41,42) al utilizar complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{fosfina})_2]\text{A}$ .

Estrictamente los complejos de formula general  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ , - deben considerarse como precursores de catalizador, ya que las verdaderas especies catalíticas se generan por tratamiento previo con hidrógeno. Sin embargo, los intentos realizados para aislar estas especies no han tenido éxito, ya que en general su estabilidad es muy limitada y se observa con frecuencia cierta reducción a rodio metálico, especialmente cuando los tiempos de tratamiento con hidrógeno son largos. No obstante, por analogía con los derivados homólogos con fosfina (39), las especies catalíticas posiblemente se forman de acuerdo con la reacción siguiente:



Por otra parte, los complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  reaccionan igualmente con monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente, con formación de los correspondientes complejos

carbonilados de acuerdo con la ecuación:



Esta reacción parece totalmente general en complejos catiónicos diolefínicos de rodio(I) con ligandos nitrogenados (58,69,70-72). Los estudios realizados, especialmente por espectroscopía infrarroja nos ha puesto de manifiesto que el método de desplazamiento de la diolefina por monóxido de carbono en pentano, seguido - por Brodzki y Pannetier (68), no resulta conveniente para la mayoría de estos compuestos ya que la diolefina 1,5-norbornadieno no es totalmente desplazada por monóxido de carbono. No obstante, cuando se utiliza diclorometano como disolvente esta sustitución es completa. Posiblemente la razón de la diferencia reside en la elevada solubilidad de los complejos  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  en diclorometano mientras que en pentano se trata de simples suspensiones.

El espectro infrarrojo de los complejos dicarbonílicos así forma dos presenta dos bandas intensas en la región  $2.100\text{-}2.020\text{ cm}^{-1}$  - que se atribuyen a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  de los grupos carbonilos. Ello está de acuerdo con la asignación de un entorno plano cuadrado del átomo de rodio en el que los ligandos - carbonílicos se encuentran en posición cis (58,69,70-72).



## II.B. COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ y $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}\{\text{P}(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]\text{ClO}_4$

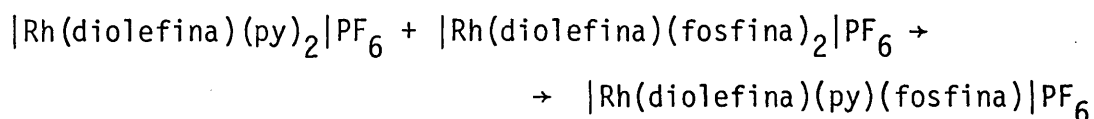
### II.B.1. CONSIDERACIONES GENERALES

El interés que presenta la preparación de complejos catiónicos diolefínicos mixtos de rodio(I) del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}(\text{PPh}_3)]\text{A}$ , viene en parte asociada a la alta selectividad en procesos de hidrogenación de alquinos a olefinas, que ha sido puesto de manifiesto cuando se utiliza el complejo  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{py})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  (2,43).

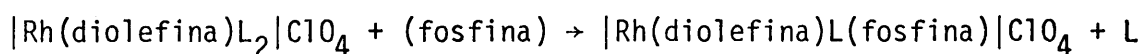
Esta alta selectividad ha sido observada en algunos complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{fosfina})_2]\text{A}$ , de modo que por ejemplo, 2-hexino es hidrogenado a cis-2-hexeno y 1-hexino a 1-hexeno con una selectividad del 99% y 94% respectivamente (90).

Desde un punto de vista preparativo existen antecedentes de este tipo de complejos mixtos como son los descritos por Crabtree et al. (2) y Usón et al. (70).

En el primer caso la preparación del complejo puede tener lugar - por una reacción de redistribución de las especies catiónicas según la ecuación:



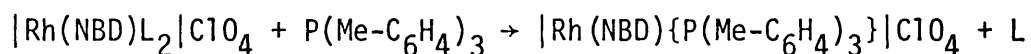
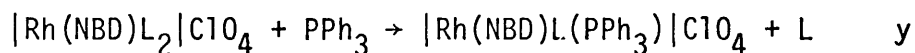
Mientras que en el segundo, el método de obtención ha sido la adición de cantidades estequiométricas de la fosfina a disoluciones del complejo catiónico según la reacción:



En este apartado se estudian nuevos complejos catiónicos mixtos, con ligandos nitrógeno y fósforo dadores y como diolefina el 2,5-norbornadieno.

## II.B.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ y $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}\{\text{P}(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]\text{ClO}_4$

Todos estos compuestos se han preparado por adición, a una disolución del complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ , donde  $\text{L} = 2\text{-Me-py}$  y  $2\text{-MeO-py}$ , en diclorometano de la cantidad estequiométrica de las fosfinas  $\text{PPh}_3$ , - -  $\text{P}(3\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3$ . La adición del ligando de tipo fosfina conduce a un notable cambio de color de la disolución y las reacciones que se producen se pueden formular como:



Todos los compuestos que se aislan según se describe en la parte experimental son sólidos microcristalinos, de color amarillo anaranjado, estables al aire insolubles en eter etílico, ligeramente solubles en metanol y etanol y solubles en diclorometano y acetona. En todos los casos se purifican por disolución en diclorometano y posterior precipitación con eter.

En la tabla V se recogen los datos analíticos, puntos de fusión o descomposición, medidas de conductividad y rendimiento de la reacción de obtención de esta familia de complejos. Las medidas de conductividad ponen de manifiesto que en todos los casos se trata de electrolitos uni-univalentes.

En la tabla VI se recogen los valores de las frecuencias a las que aparecen las bandas mas características de los espectros infrarrojos de estas especies. Los espectros infrarrojos de los complejos discutidos en el apartado II.A.2., permiten establecer unas consideraciones en lo que se refiere a los ligandos piridínicos y norbornadieno coordinados, así como al ión perclorato li

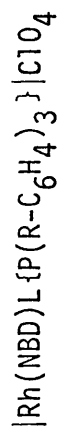
TABLA V

DATOS ANALITICOS, PUNTOS DE FUSION O DESCOMPOSICION, CONDUCTIVIDAD MOLAR Y RENDIMIENTO DE COMPLEJOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]\text{ClO}_4$

L	R	C (%)	H (%)	N (%)	P.F. (°C)	$\Lambda_{\text{m}}^{-1}$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Rend. (%)
2-Me-py	H	57,08 (57,31)	4,78 (4,62)	2,20 (2,15)	128-130 <sup>a</sup>	123	62
	3-Me	59,91 (59,00)	5,58 (5,21)	1,99 (2,02)	178-180 <sup>a</sup>	133	75
	4-Me	60,04 (59,00)	5,48 (5,21)	2,40 (2,02)	172-176 <sup>a</sup>	149	70
2,4-Me <sub>2</sub> -py	H	56,44 (57,91)	4,53 (4,82)	2,12 (2,12)	150-152 <sup>a</sup>	142	96
	3-Me	59,13 (59,57)	5,41 (5,39)	1,80 (1,98)	157-159 <sup>a</sup>	116	56
	4-Me	58,53 (59,57)	5,45 (5,39)	2,02 (1,98)	178-180 <sup>a</sup>	141	76

a-fusión con descomposición

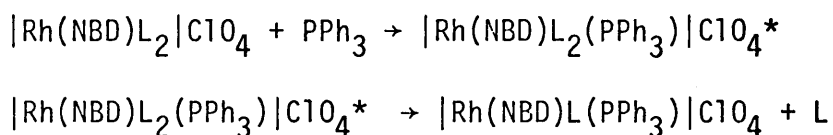
TABLA VI

FRECUENCIAS ( $\text{cm}^{-1}$ ) MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ASPECTOS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO

L	R	$\text{ClO}_4^-$		NBD		L	FOSFINA
		$\nu(\text{Cl}-\text{O})$	$\delta(\text{Cl}-\text{O})$	$\beta(\text{CH})$	$\rho(\text{CH})$		
2-Me-py	H	1080f	620f	1301m	770f	1602f 550h 470d	490d 498f 518f 530d
	3-Me	1085f	618f	1301f	770m	1602m 550h	470d 468m 450f 440d
	4-Me	1080f	620f	1301f	770f	1602m 470h	530d 518f 508m 500m
2,4-Me <sub>2</sub> -py	H	1080f	618f	1300m	1150h	1618m 550d	540m 520f 505f 490m
	3-Me	1080f	618f	1300m	770h	1618m 550d	478d 465m 450f 440d
	4-Me	1080f	620f	1302m	768m	1618f 550d	530d 518f 508m 500m

bre, que también son válidas para estos casos. En el espectro infrarojo de estos nuevos derivados se pueden observar además, bandas - características de la fosfina modificadas por coordinación.

El mecanismo de la reacción tiene lugar posiblemente, a través de - una especie intermedia pentacoordinada, de acuerdo con la secuencia de reacciones:



Dicha especie intermedia ha sido aislada cuando  $\text{L}_2$  es un ligando bi- dentado de cierta capacidad  $\pi$ -aceptora como bipyridina, - -  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{bipy})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  (58), pero no ha sido detectada para estos complejos piridínicos monodentados, reafirmandose la tendencia pre- ferente a la tetracoordinación usualmente observada en complejos de rodio(I).

De algunos ensayos realizados por tratamiento con hidrógeno a pre-- sión atmosférica y temperatura ambiente, en estos compuestos, se pue- de deducir una menor tendencia a la descomposición, debido posible- mente a la estabilización que le confiere el ligando de tipo fosfi- na, a través de su enlace sinérgico.

## II.C. COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

### II.C.1. CONSIDERACIONES GENERALES

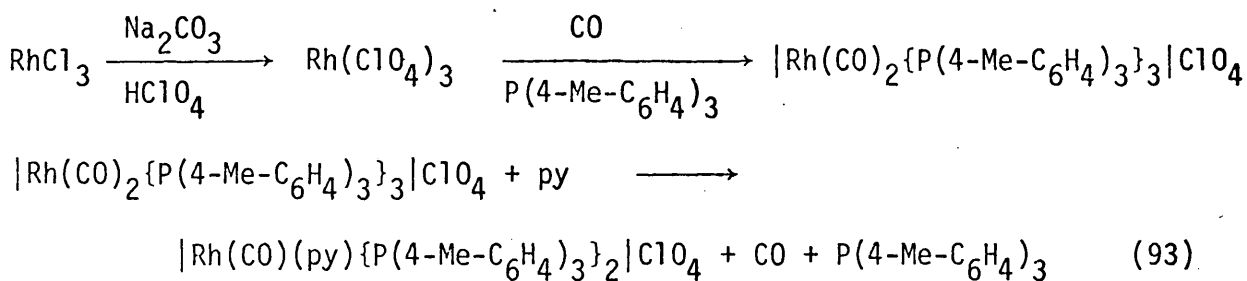
La formación de una familia de compuestos de formulación  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{NC-CH}_3)\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  ha sido recientemente descrita por Heras (11). En estos compuestos no se ha reflejado una influencia del cambio de basicidad de las fosfinas, sobre el enlace Rh-CO.

Con objeto de investigar nuevos sistemas en los que sea apreciable la modificación de la basicidad de las fosfinas sobre el enlace Rh-CO, se han sintetizado complejos análogos, sustituyendo el ligando acetonitrilo por otros ligandos nitrogeno dadores. Esta sustitución se ha realizado en función de la capacidad de enlace  $\pi$  que pueden presentar los nitrógenos heterocíclicos, en contraste con el acetonitrilo que es solo un dador  $\sigma$  (91).

En este capítulo se describe una familia de compuestos del tipo  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ , para L=py y 2-MeO-py y R=Cl, F, Me y MeO, en los que la secuencia de basicidad de las fosfinas es la siguiente:  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3 < \text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3 < \text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3 < \text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3$ , con objeto de estudiar si en un sistema de -

estas características la modificación de la basicidad de las fosfinas es apreciable sobre el enlace Rh-CO, ya que por encontrarse los sustituyentes en posición para no deben existir efectos estéricos notorios.

Como antecedente de este tipo de compuestos ha sido descrito por Reddy y Ramesh (92), el complejo catiónico  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  preparado a través del siguiente esquema de reacciones:

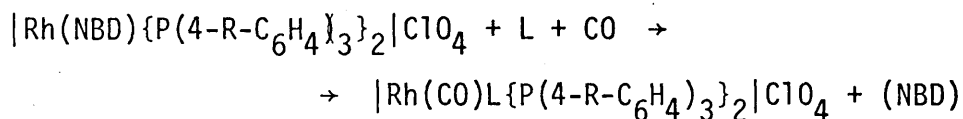


## II.C.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

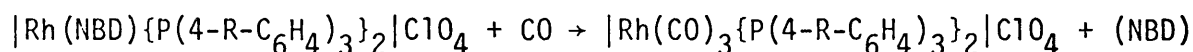
La preparación de estos complejos tiene lugar por adición de piridina y 2-metoxipiridina a disoluciones de las especies  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  en diclorometano e inmediato borboteo de monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se produce un inmediato cambio de color que indica que el proceso es instantáneo.



La reacción puede formularse como:

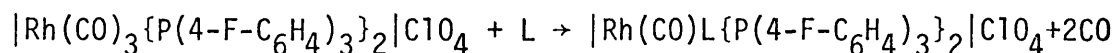


La reacción transcurre en dos etapas muy rápidas. En un primer paso y de acuerdo con Schrock y Osborn (16) y Heras (11) el norbornadieno es desplazado por monóxido de carbono según la reacción:

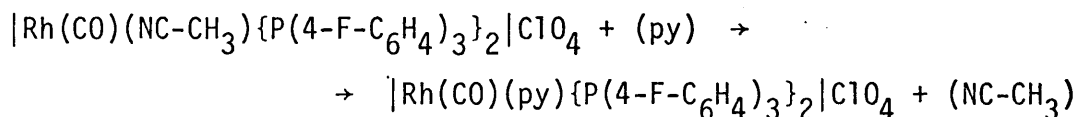


Y en una segunda etapa el monóxido de carbono es desplazado por el ligando piridínico.

La validez de esta reacción se ha probado experimentalmente, y se ha utilizado como método alternativo de síntesis, de modo que, la adición de piridina o 2-metoxipiridina al complejo  $|\text{Rh}(\text{CO})_3\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2|\text{ClO}_4$  da lugar a la siguiente reacción:



Para la obtención de estos complejos se ha ensayado también como otra vía de síntesis, la reacción de sustitución del acetonitrilo en el complejo  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{NC-CH}_3)\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  por piridina. La reacción puede formularse como.



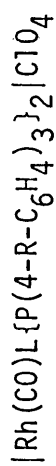
Todos los complejos obtenidos mediante las reacciones de síntesis descritas, son de color amarillo pálido o blanco, insolubles en éter etílico y solubles en diclorometano y acetona. La preparación de los mismos se describe en la parte experimental.

En la tabla VII, se recogen los datos analíticos, puntos de fusión o descomposición y medidas de conductividad de estos complejos. Las medidas de conductividad muestran que en todos los casos se trata de electrolitos uni-univalentes.

La tabla VIII recoge los valores a los que aparecen las bandas más características, de los espectros infrarrojos de los complejos. De estos datos se puede deducir la presencia del anión perclorato libre, así como de la piridina y de la fosfina coordinadas.

TABLA VII

DATOS ANALITICOS, PUNTOS DE FUSION O DESCOMPOSICION Y MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD DE COMPLEJOS DEL TIPO



L	R	C (%)	H (%)	N (%)	P.F. (°C)	$\Lambda_{\text{m}}^{\text{m}} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
py	Cl	48,96 (48,46)	2,96 (2,78)	1,27 (1,34)	226-228 <sup>a</sup>	122
	F	54,28 (53,56)	3,08 (3,08)	1,48 (1,48)	224-227 <sup>a</sup>	104
	Me	62,73 (62,77)	5,33 (5,12)	1,94 (1,52)	218-220 <sup>a</sup>	105
	MeO	57,29 (56,85)	4,87 (4,63)	1,68 (1,38)	226-228 <sup>a</sup>	116
2-MeO-py	Cl	48,60 (48,22)	3,06 (2,71)	1,32 (1,30)	223-225 <sup>a</sup>	114
	F	54,30 (53,14)	3,81 (3,08)	1,42 (1,44)	215-217 <sup>a</sup>	121
	Me	61,72 (62,09)	5,29 (5,17)	2,14 (1,47)	216-220 <sup>a</sup>	116
	MeO	55,70 (56,70)	4,76 (4,72)	1,29 (1,35)	205-207 <sup>a</sup>	134

a - Fusión con descomposición

TABLA VIII

FRECUENCIAS ( $\text{cm}^{-1}$ ) MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ESPECTROSINFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ 

L	R	CO	$\text{ClO}_4^-$		L	FOSFINA
		$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{Cl}-\text{O})$	$\delta(\text{Cl}-\text{O})$	bandas modificadas por coordinación	
py	Cl	2010f	1080f	618f	1602d 550h 470h	560d 540m 490f
	F	2005f	1080f	618f	1602m 550d 470h	530h 520f 512m
	Me	1990f	1080f	618f	1602h 470h	530m 518f 508f 492f
	MeO	1990f	1080f	618f	1602h	530m 505m
2-MeO-py	Cl	1998f	1080f	620f	1600m 550m 470d	560m 535f 490m
	F	1990f	1085f	620f	1610f 550d 475d	530d 528f 518m
	Me	1990f	1080f	620f	1605m 470d	535m 520f 508m 495f
	MeO	1980f	1090f	620f	1605h 470d	520m 508m

La presencia de una única banda en la región de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo está de acuerdo con la formación de especies monocarbonílicas. Para un mismo ligando piridínico los valores que se observan en la frecuencia de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  para los diferentes complejos monocarbonílicos, presentan una variación hacia menores frecuencias que es coherente con el aumento del carácter básico de la fosfina. Un aumento en la densidad electrónica del metal producido por la mayor basicidad de la fosfina, debe dar origen a un fortalecimiento del enlace  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$ , con la consiguiente disminución de la frecuencia de tensión del grupo carbonilo.

Aunque no es posible pronunciarse inequívocamente sobre la disposición espacial de los ligandos, observaciones de resonancia magnética nuclear de fósforo-31\*, realizadas sobre el complejo (6)  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{NC}-\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$  muestran una constante de acoplamiento rodio-fósforo de 119 Hz típica de ligandos fosfina dispuestos en posiciones trans (94,95). En la misma línea el espectro de resonancia magnética nuclear protónica de la especie (92)  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})\{\text{P}(4\text{-Me}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  muestra una única absorción de grupos metilo en  $\tau$  7,58 demostrando análogamente una disposición trans de los ligandos fosfina.

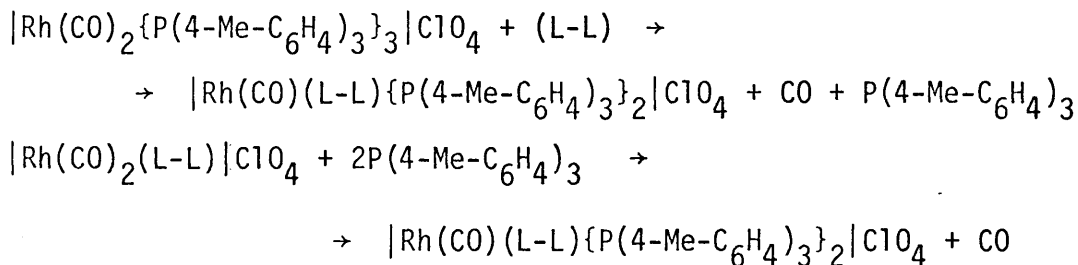
## II.D. COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

### II.D.1. CONSIDERACIONES GENERALES

En la química de coordinación de complejos de rodio(I), es un hecho general, tanto en especies neutras como catiónicas, que los complejos tetracoordinados son mucho más frecuentes que los pentacoordinados.

En este capítulo describimos nuevos complejos pentacoordinados - del tipo  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  donde L-L son los ligandos bidentados, bipyridina y fenantrolina, que son capaces de sustituir a los ligandos monodentados piridínicos de los complejos descritos en el apartado II.C.

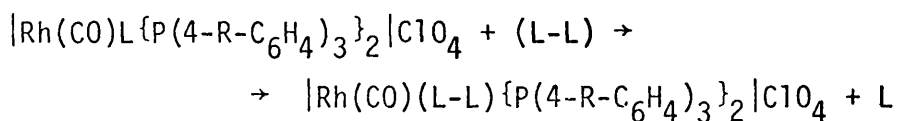
La especie de formulación  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  ha sido descrita previamente por Reddy y Ramesh (96) preparada del modo siguiente:



## II.D.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2][\text{ClO}_4]$

Para la obtención de estos complejos de fórmula general - -  
 $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2][\text{ClO}_4]$ , se ha utilizado como material -  
 de partida los complejos que se estudian en el apartado II.C.

El método general de obtención ha sido la adición de un exceso del  
 ligando bidentado a disoluciones de los complejos en diclorometano.  
 La reacción se puede formular como:



Todos los compuestos que se aíslan según se describe en la parte -  
 experimental, son de color amarillo anaranjado, microcristalinos,  
 estables al aire, solubles en acetona parcialmente solubles en di-  
 clorometano e insolubles en éter etílico.

En la tabla IX se recogen los datos analíticos, puntos de fusión o  
 descomposición y medidas de conductividad de estos compuestos. El  
 valor de la medida de conductividad indica que en todos los casos  
 se trata de electrolitos uni-univalentes.

TABLA IX

DATOS ANALÍTICOS, PUNTOS DE FUSION Y CONDUCTIVIDAD MOLAR DE LOS COMPLEJOS  
DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

L-L	R	C (%)	H (%)	N (%)	P.F. (°C)	$\Lambda_m^{-1}$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
bipy	Cl	49,68 (50,49)	3,04 (2,86)	2,68 (2,50)	208-210 <sup>a</sup>	128
	F	54,92 (54,40)	3,20 (3,12)	2,75 (2,75)	192-194 <sup>a</sup>	140
	MeO	58,43 (58,34)	4,75 (4,58)	2,72 (2,51)	185-190 <sup>a</sup>	137
phen	Cl	50,95 (51,53)	3,05 (2,80)	2,53 (2,45)	159-160 <sup>a</sup>	137
	F	56,43 (56,42)	3,34 (3,07)	3,07 (2,68)	140 <sup>b</sup>	116
	MeO	59,66 (59,24)	4,72 (4,48)	2,72 (2,51)	188-190 <sup>a</sup>	132

a-fusión con descomposición

b-descomposición



48

En la tabla X se muestran las frecuencias a las que aparecen las bandas más características de estos compuestos tomadas de sus espectros infrarrojos. En todos los casos se pueden observar bandas de los ligandos modificadas por coordinación, así como la presencia del ión perclorato libre. Para los ligandos bipyridina y fenantrolina las modificaciones que se observan en la región de  $680-800\text{ cm}^{-1}$ , desplazamientos y desdoblamientos de bandas, son características de los ligandos coordinados (97).

Por otra parte, el valor de la frecuencia de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, experimenta una disminución con respecto al valor que presentan los complejos con piridina que se recogen en el apartado II.C.. Este hecho está de acuerdo con el aumento de densidad electrónica que experimenta el átomo central, debido a la presencia de cinco ligandos dadores lo que robustece el enlace rodio-carbono, y en consecuencia debilita el carbono-oxígeno.

Los ligandos bidentados bipyridina y fenantrolina permiten la obtención de nuevas especies pentacoordinadas de rodio(I), comportamiento que no se ha observado en otros ligandos bidentados nitrogenados carentes de capacidad  $\pi$ -aceptora (98).

TABLA X

FRECUENCIAS ( $\text{cm}^{-1}$ ) MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

L-L	R	CO $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\text{ClO}_4^-$ $\nu(\text{Cl}-\text{O})$	$\text{ClO}_4^-$ $\delta(\text{Cl}-\text{O})$	L-L frecuencias modificadas por coordinación	FOSFINA frecuencias modificadas por coordinación
bipy	Cl	1930f	1085f	620f	768f	560m 540m 490f
	F	1926f	1085f	622f	762f	530h 520f 515f
	MeO	1930f	1085f	620f	768f	530f 518h 510h 498f
phen	Cl	1945f	1080f	620f	860m 735m	560f 542f 490f
	F	1930f	1090f	620f	852m 730m	527f 520m 515m
	MeO	1927f	1080f	615f	850m 735m	530f 508m 495d

## II.E. COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$

### II.E.1. CONSIDERACIONES GENERALES

El tamaño voluminoso del anión tetrafenilborato, permite aislar numerosos compuestos catiónicos, aunque puede originar dificultades debido a la capacidad coordinativa que presenta dicho anión a través de uno de los anillos fenilos, dando lugar a la formación de areno complejos. (40,99,100,101).

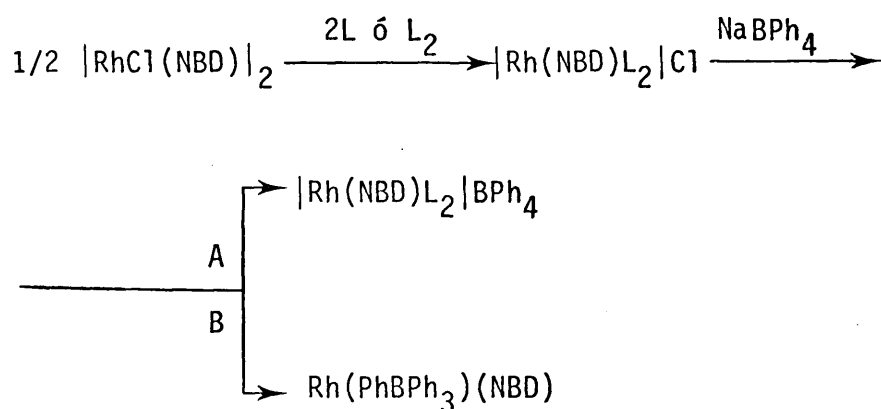
En este capítulo consideramos el grado de competencia que presenta dicho anión tetrafenilborato frente a los ligandos heterocíclicos nitrogeno dadores, mediante el estudio de las condiciones que favorecen la formación del complejo catiónico o del areno complejo.

### II.E.2. ESTUDIO DE LAS REACCIONES DEL $[\text{RhCl}(\text{NBD})]_2$ CON LIGANDOS NITROGENADOS Y TETRAFENILBORATO SODICO.

Como material de partida para las reacciones se utiliza el complejo bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio (I) descrito por Abel et al. (79).

La reacción en todos los casos transcurre mediante la adición - del ligando a suspensiones metanólicas del compuesto dímero, y posterior adición de tetrafenilborato sódico como agente precipitante.

En función del ligando utilizado se puede observar que los compuestos obtenidos presentan diferentes características. El esquema siguiente recoge un resumen de las reacciones que tienen lugar:



Proceso A.- L = py, 3-Me-py, 4-Me-py, 2,4-Me<sub>2</sub>-py, 4-Et-py, -  
4-Benz-py, iquin.

L<sub>2</sub> = bipy, phen, 2,9-Me<sub>2</sub>-phen

Proceso B.- L = 2-Me-py\*, 2,4-Me<sub>2</sub>-py, 3,4-Me<sub>2</sub>-py\*, 3,5-Me<sub>2</sub>-py, -  
2,6-Me<sub>2</sub>-py, 2-Et-py, 2-Benz-py, 2-MeO-py\*, quin.

\*(En determinadas condiciones experimentales se obtienen mezclas del areno complejo y del complejo catiónico).

Los productos aislados se han identificado por análisis elemental y técnicas usuales, y es de destacar por su inmediata respuesta, los estudios por espectroscopía infrarroja en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Del estudio de los mismos puede deducirse la presencia de los ligandos diolefina y piridinas coordinados, y permite dilucidar sobre la existencia del anión tetrafenilborato libre o coordinado, a través de las bandas que presenta en la zona de 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Es un hecho conocido que las bandas que presenta el ión libre a 1480 y 1425  $\text{cm}^{-1}$  se desdoblan por efecto de la coordinación del mismo a través de la nube  $\pi$  del anillo (40).

Para el caso de los ligandos nitrogeno dadores quelantes 2,2'-bipiridina, fenantrolina y 2,9-dimetilfenantrolina, que presentan una cierta capacidad  $\pi$ -aceptora, los resultados experimentales, estudio de los espectros infrarrojos y medidas de conductividad, ponen de manifiesto la formación de complejos catiónicos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]^+[\text{BPh}_4]^-$ .

Analogamente se obtienen complejos catiónicos cuando el ligando utilizado es piridina y piridinas sustituidas en posiciones 3 y 4.

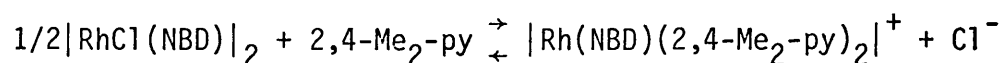
Por el contrario si se trata de piridinas que pueden dar origen a

cierto impedimento estérico, como son las sustituida en posición 2 de análoga capacidad dadora a las antes mencionadas, tiene lugar - la formación del areno complejo.

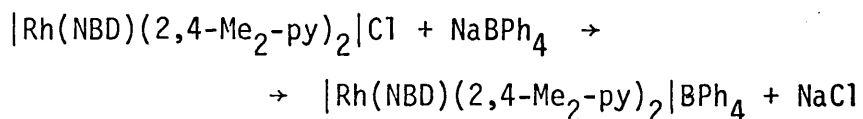
Otro interesante comportamiento se encuentra cuando se utilizan ligandos quinoleina e isoquinoleina. Mientras que en el primer caso se obtiene el areno complejo, con isoquinoleina y bajo las mismas condiciones experimentales, se aisla el complejo catiónico.

Este comportamiento puede explicarse en función de las menores dificultades estéricas que puede originar la isoquinóleina, además - de su mayor capacidad dadora respecto de la quinoleina (89).

También se ha comprobado que las condiciones experimentales son sumamente críticas. Así cuando se utiliza como ligando la 2,4-dimetil piridina la adición de un gran exceso del mismo, favorece la formación de especies iónicas de acuerdo con el equilibrio:

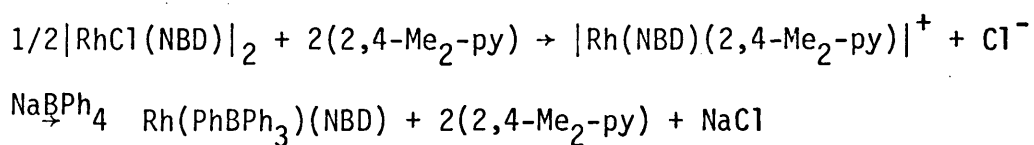


la adición posterior de tetrafenilborato sódico e inmediata filtración de precipitado formado, permite aislar el correspondiente complejo catiónico de acuerdo con la reacción:



Sin embargo si el precipitado formado por la adición de tetrafenilborato sódico se mantiene en agitación durante diez minutos el producto evoluciona dando lugar a la mezcla del complejo catiónico y del areno complejo.

Si la reacción se lleva a cabo mediante el uso de cantidades estequiométricas de todos los reactivos y posterior agitación durante diez minutos, el producto final obtenido es el areno complejo según la reacción:



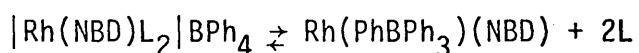
Una situación en cierto modo análoga se observa cuando se utilizan 2-metilpiridina, 2-metoxipiridina, 3,4-dimetilpiridina tal como se refleja en la parte experimental.

### II.E.3. ESTUDIO Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2][\text{BPh}_4]$

Las tablas XI y XII recogen los datos analíticos, puntos de fusión o descomposición, medidas de conductividad y rendimiento - de la reacción de obtención de estos complejos.

Los valores que presentan las medidas de conductividad para los compuestos o ligandos bidentados nitrogeno dadores, son los correspondientes a electrolitos uni-univalentes.

Sin embargo, los complejos con ligandos monodentados nitrógeno dadores, las medidas de conductividad presentan valores excesivamente bajos para corresponder a electrolitos uni-univalentes. Esto parece indicar la existencia de un equilibrio entre la especie catiónica y el areno complejo en disolución, que se puede formular como:



lo cual está de acuerdo con el hecho de que la obtención de la especie catiónica en algunos casos está absolutamente determinada por el exceso de ligando en la disolución.



TABLA XI

DATOS ANALITICOS DE COMPLEJOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$ 

COMPUESTO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$		C (%)	H (%)	N (%)
L	py	73,23 (73,62)	5,70 (6,03)	4,18 (3,97)
	3-Me-py	74,90 (73,71)	6,34 (6,04)	3,73 (4,00)
	4-Me-py	74,79 (73,72)	6,24 (6,04)	3,93 (4,00)
	2,4-Me <sub>2</sub> -py	75,34 (74,18)	6,10 (6,36)	3,68 (3,84)
	4-Et-py	75,78 (74,10)	6,92 (6,31)	4,24 (3,84)
	4-Benz-py	77,20 (77,43)	5,99 (5,86)	3,04 (3,28)
	iquin	76,47 (76,17)	5,53 (5,49)	3,86 (3,65)
L <sub>2</sub>	bipy	73,71 (73,45)	5,69 (5,41)	4,45 (4,18)
	phen	74,35 (74,36)	5,35 (5,22)	3,96 (4,03)
	2,9-Me <sub>2</sub> -phen	76,07 (76,12)	5,26 (5,55)	5,29 (6,02)

TABLA XII

PUNTOS DE FUSION, CONDUCTIVIDAD MOLAR Y RENDIMIENTO DE LOS COMPUESTOS  
DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$		P.F. (°C)	$\Lambda_m$ (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Rend. (%)
L	py	130-134 <sup>a</sup>	31	90
	3-Me-py	116-118 <sup>a</sup>	24	78
	4-Me-py	132-134 <sup>a</sup>	42	88
	2,4-Me <sub>2</sub> -py	121-123 <sup>a</sup>	35	67
	4-Et-py	112-114 <sup>a</sup>	15	60
	4-Benz-py	124-126 <sup>a</sup>	25	63
	iquin	132-135 <sup>a</sup>	19	70
L <sub>2</sub>	bipy	200-202 <sup>a</sup>	68	70
	phen	222-228 <sup>a</sup>	74	70
	2,9-Me <sub>2</sub> -phen	192-198 <sup>a</sup>	77	65

a-fusión con descomposición,

Se han realizado los espectros infrarrojos de todas las especies en pastilla de KBr en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ . En la tabla XIII se recogen los valores que presentan las frecuencias de las bandas mas características de los ligandos y del anión tetrafenilborato.

Como se han mencionado en el apartado anterior en todos los casos aparecen dos bandas intensas hacia  $1480$  y  $1425\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C-C})$  del anillo del grupo tetrafenilborato que indica la presencia del ión libre (40).

Por otra parte de los valores que presentan las bandas características del ligando norbornadieno y los ligandos nitrogeno dadores comparados con los valores que presentan las especies libres, indican la coordinación de los mismos al metal.

En conclusión, el anión tetrafenilborato se debe evitar como agente precipitante para especies catiónicas de rodio(I) con ligandos nitrogeno dadores, especialmente en aquellos casos en los que pueden aparecer efectos estéricos, o cuando dichos ligandos nitrogenados presenten baja capacidad dadora, sin posibilidad de reforzar el enlace nitrogeno-rodio con enlaces  $\pi$ . (100).

TABLA XIII

FRECUENCIAS ( $\text{cm}^{-1}$ ) MAS CARACTERISTICAS TOMADAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$

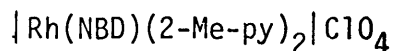
COMPUESTO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$		$\text{BPh}_4^-$ $\nu(\text{C}=\text{C})$		NBD $\beta(\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$ $\beta_w(\text{CH}_2)$			$\text{L}$ ó $\text{L}_2$ bandas modifi- cadas por co- ordinación.
L	py	1480f	1425f	1300mf	765m		1600mf 680h
	3-Me-py	1479f	1420m	1300f	765m	1150m	1595m
	4-Me-py	1470f	1418f	1300f	768m	1150d	1620f 560m 470m
	2,4-Me-py	1475f	1420f	1302f	770f	1145m	1620f 548m 448m
	4-Et-py	1475f	1425f	1300f	768f		1610f
	4-Benz-py	1475m	1420f	1302m	775h	1145h	1610f 560m 460m
	iquin	1475m	1420m	1300f	760m		1628f
$\text{L}_2$	bipy	1475f	1420f	1302f	775m		755m
	phen	1475f	1420f	1302mf	775f		878f 755f
	2,9-Me <sub>2</sub> -phen	1475m	1420f	1302m	760m		810m 680h

### III.- PARTE EXPERIMENTAL

### III.A.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS

#### COMPUESTO I

PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(2-METILPIRIDINA) RODIO(I)

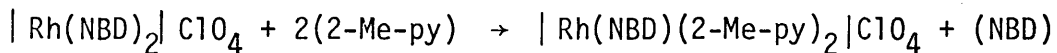


Se prepara una disolución con 80 mg (0,20 mmol) de perclorato de bis-(norbornadieno) rodio(I), en diclorometano.

Sobre la disolución, con agitación, se adicionan 37,68 mg (0,40 mmol) de 2-metilpiridina lo que provoca un inmediato cambio de color.

Se mantiene la disolución con agitación mecánica durante cinco minutos, pasados los cuales, por adición de eter etílico precipita un sólido - que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El compuesto aislado de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 172-180°C. El rendimiento de la reacción es del 82%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig. 1) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , pone de manifiesto la presencia de bandas características del ión perclorato libre, así como absorciones que se asignan a los ligandos norbornadieno y 2-metilpiridina coordinados.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica de la muestra realizado en disolución de deuterocloroformo, (Fig. 2), permite observar resonancias en  $\tau$  0,88( $\text{H}^6$ ), 2,2-2,8( $\text{H}^3+\text{H}^4+\text{H}^5$ ) y 6,78( $\text{CH}_3$ ) correspondientes al ligando 2-metilpiridina, así como en 5,79( $\text{>CH}$  y  $\text{>CH}$ ) y 8,66( $\text{>CH}_2$ ) asignadas al ligando norbornadieno.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno - están de acuerdo con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	46,75	4,62	5,79
Calculado	47,50	4,58	5,83

Los datos de la medida de conductividad realizada en una disolución del compuesto en acetona, son característicos de electrolitos univalentes.

Molaridad	$3,00 \cdot 10^{-4}$
Conductividad específica	$4,00 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	$133 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

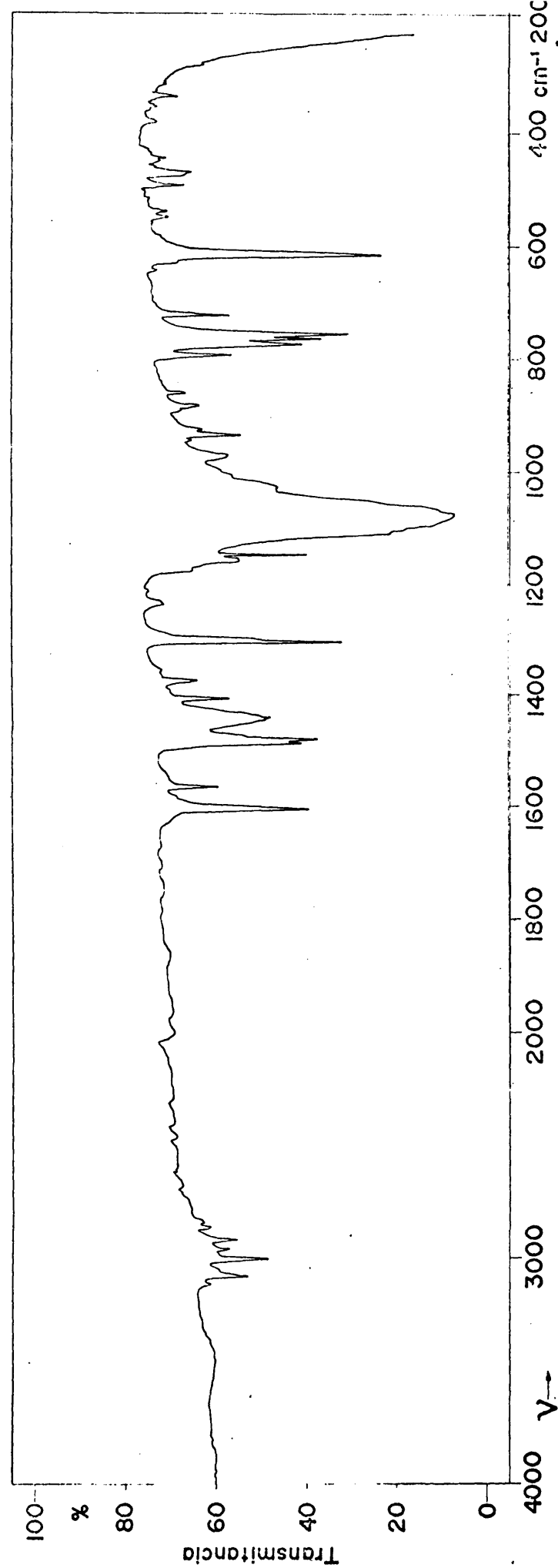


Fig. 1 - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$



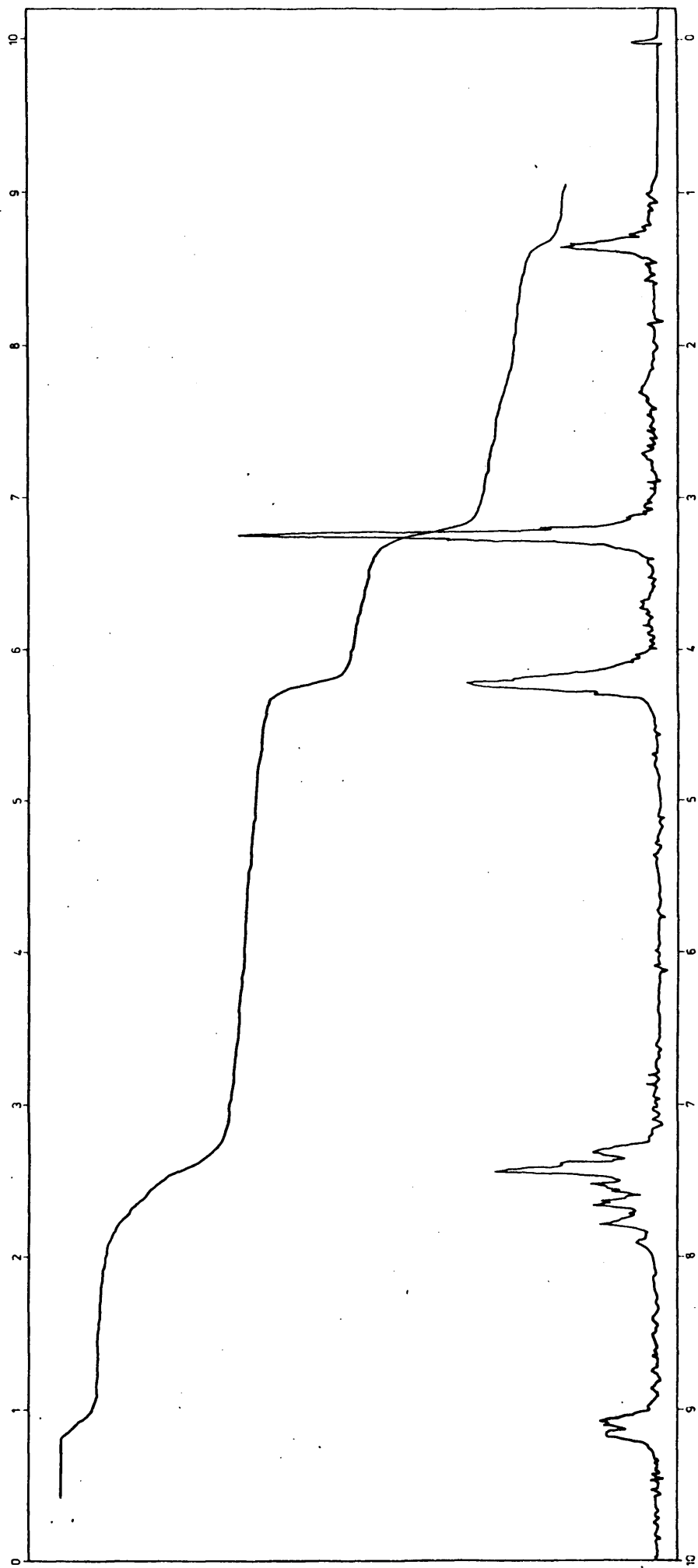
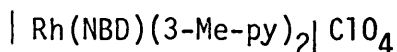


Fig. 2 - Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$

## COMPUESTO II

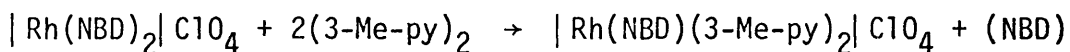
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(3-METILPIRIDINA) RODIO(I)



Sobre una disolución de 70 mg (0,18 mmol) de perclorato de bis(norbornadieno) rodio(I), en diclorometano se adicionan 37 mg (0,40 mmol) de 3-metilpiridina. La disolución cambia instantaneamente de color.

Se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos y a continuación, se añade eter etílico hasta la precipitación de un producto amarillo que se filtra, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado, que es inestable con el tiempo funde con descomposición en el intervalo 95-97°C, y se obtiene con un rendimiento del 60%.

El espectro infrarrojo del producto, (Fig. 3) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , muestra las bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 3-metilpiridina coordinados.

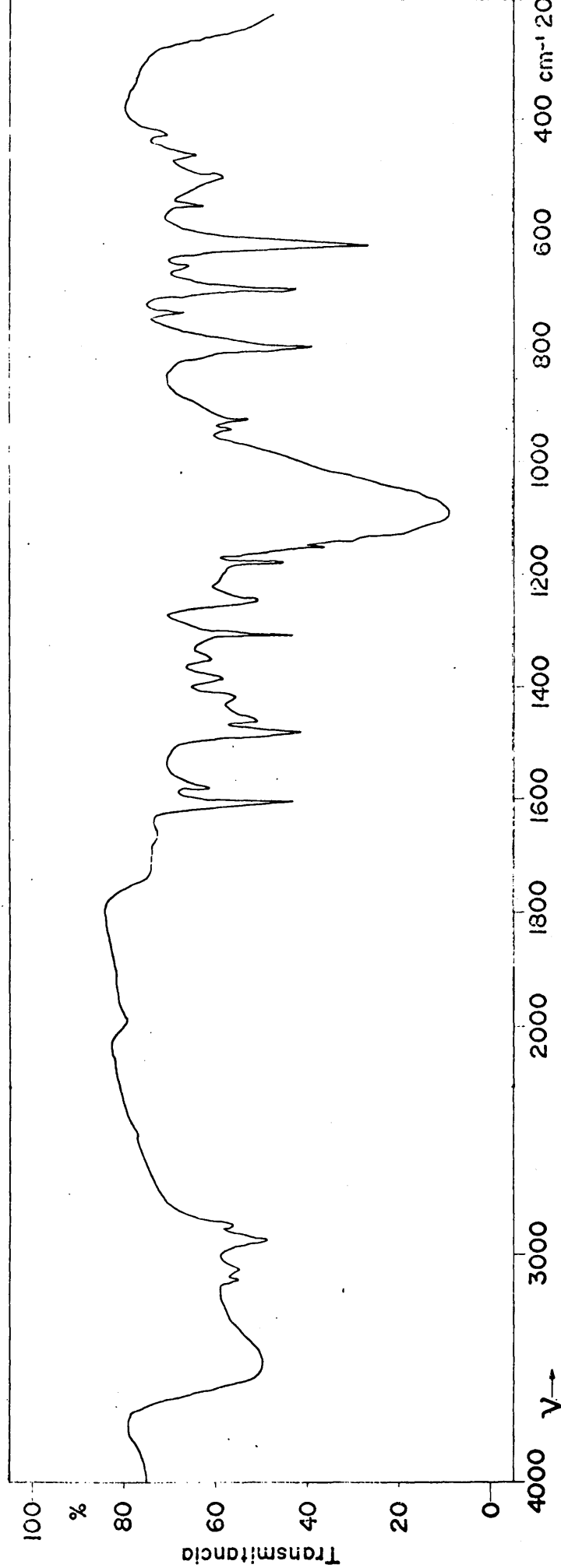


Fig. 3 - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(3\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con la formulación propuesta.

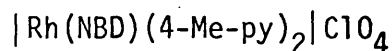
	%C	%H	%N
Encontrado	46,61	4,22	5,48
Calculado	47,50	4,58	5,83

La medida de la conductividad realizada sobre una disolución de producto en acetona conduce a un resultado correspondiente al de un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$1,45 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	113	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

COMPUESTO III

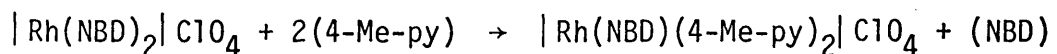
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(4-METILPIRIDINA) RODIO(I)



Se prepara una disolución con 80 mg (0,22 mmol) de perclorato de bis (norbornadieno) rodio(I), en diclorometano y se le añaden 41 mg (0,44 mmol) de 4-metilpiridina. La disolución cambia inmediatamente de color.

Se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos y posteriormente se añade eter etílico hasta la aparición de un precipitado que se filtra, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El producto aislado, de color amarillo y que descompone con el tiempo funde con descomposición en el intervalo 121-123°C. El rendimiento de la reacción es del 55%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig. 4), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos

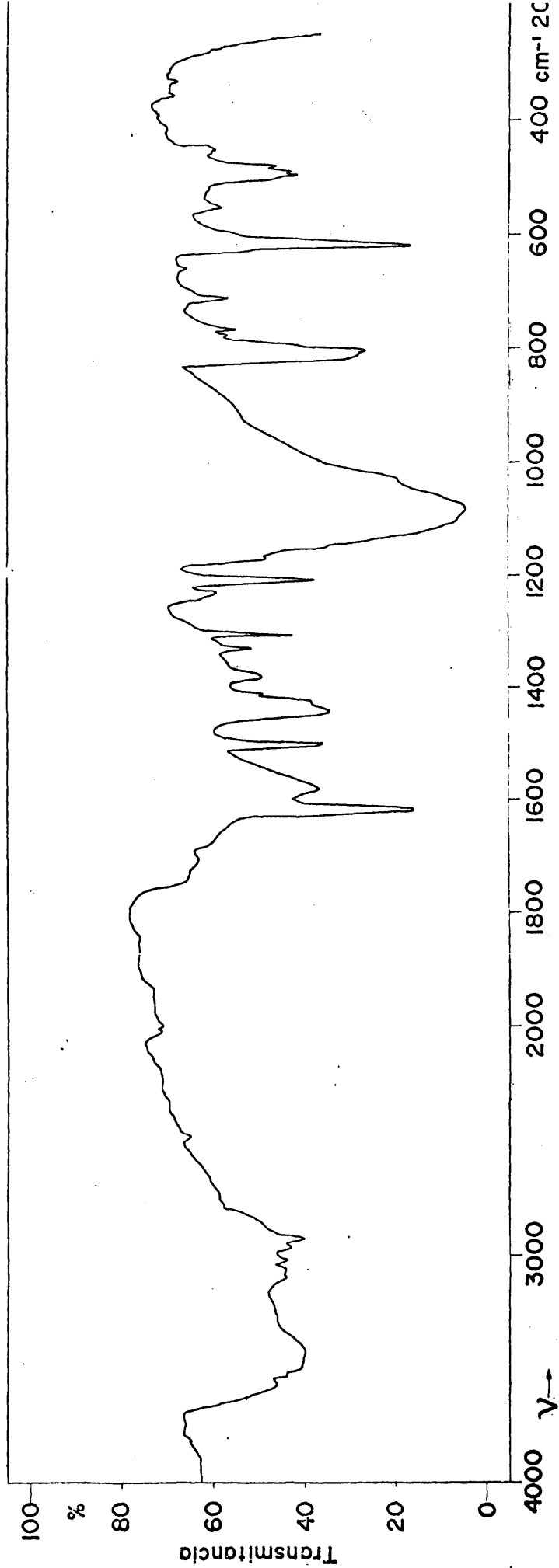


Fig. 4 - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$

dos norbornadieno y 4-metilpiridina coordinados.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con la formulación propuesta.

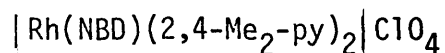
	%C	%H	%N
Encontrado	46,86	4,32	5,96
Calculado	47,50	4,58	5,83

El valor de la conductividad, medida en una disolución del producto en acetona corresponde al de un electrolito uni-univalente.

Molaridad	3,50	$10^{-4}$	
Conductividad específica	4,80	$10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	140		$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

# COMPUESTO IV

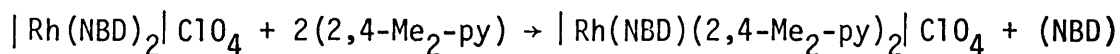
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(2,4-DIMETILPIRIDINA) RODIO(I)



Sobre una disolución de 100 mg (0,25 mmol) de perclorato de bis(norbornadieno) rodio(I), en diclorometano, se adicionan 60 mg (0,56 mmol) de 2,4-dimetilpiridina. La disolución cambia instantáneamente de color.

Se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El espectro de resonancia magnética nuclear protónica tomado en una disolución del producto en deuterocloroformo (Fig. 5), permite observar resonancias en  $\tau$  1,09( $\text{H}^6$ ), 2,5 -3,0 ( $\text{H}^3+\text{H}^4$ ), 6,86( $\text{CH}_3$ ) y 7,66( $\text{CH}_3$ ) correspondientes al ligando 2,4-dimetilpiridina y en 5,82( $\text{>CH+>CH}$ ) y 8,65( $\text{>CH}_2$ ) asignadas al ligando norbornadieno.



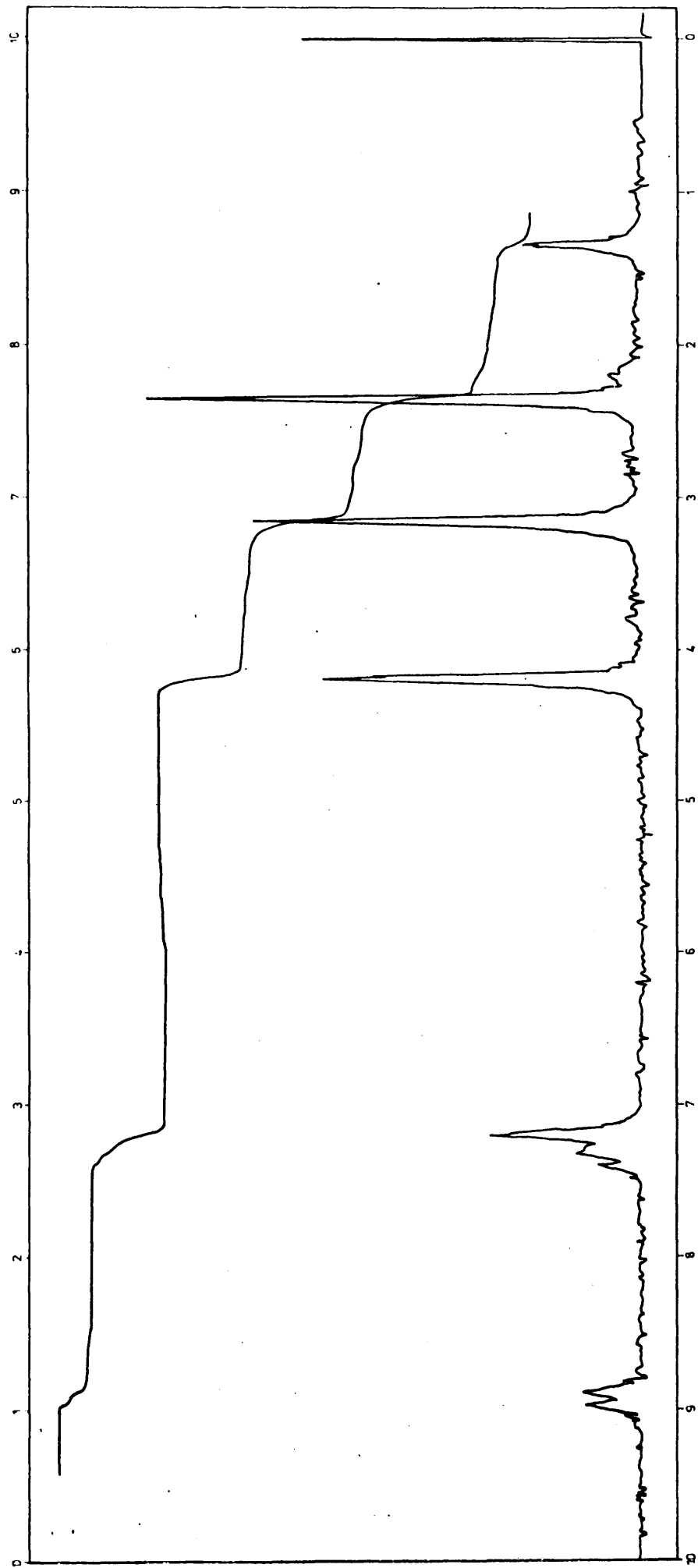


Fig. 5 - Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,4\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$

El espectro infrarrojo del compuesto (Fig. 6), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra bandas características del ión perclorato libre y bandas que se asignan a los ligandos norbornadieno y 2,4-dimetilpiridina coordinados.

Los valores del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	49,09	5,01	5,42
Calculado	49,61	5,12	5,51

El compuesto funde con descomposición en el intervalo  $145-150^{\circ}\text{C}$ , y se obtiene con un rendimiento del 85%.

El valor de la medida de conductividad realizada sobre una disolución del compuesto en acetona, corresponde al de un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$5,82 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$7,50 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	130	$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

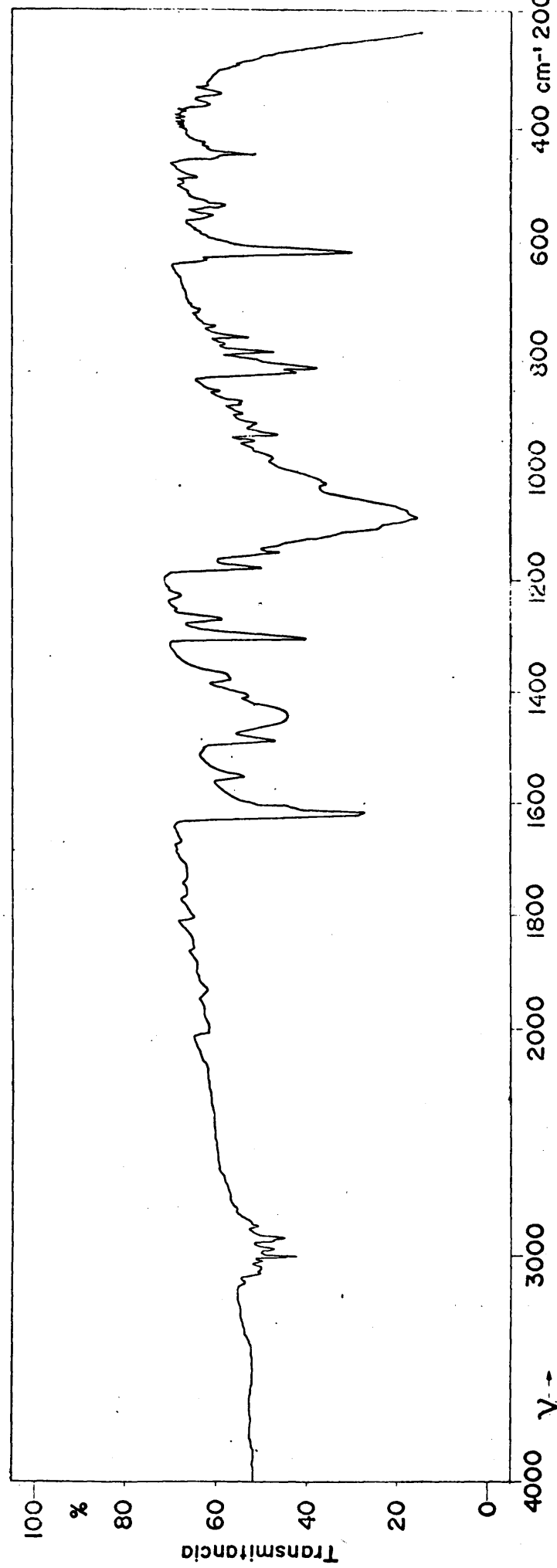
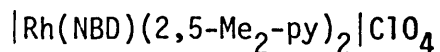


Fig. 6 - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,4\text{-Me}_2\text{-py})_2]_2[\text{ClO}_4]$

COMPUESTO V

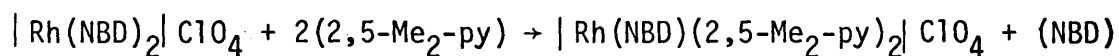
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(2,5-DIMETILPIRIDINA) RODIO(I)



Se disuelven en diclorometano 37 mg (0,095 mmol) de perclorato de bis(norbornadieno) rodio(I), y a la disolución se le adicionan 20 mg (0,18 mmol) de 2,5-dimetilpiridina. La adición del ligando provoca un inmediato cambio de color.

Se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos y la adición de eter etílico lleva consigo la aparición de un precipitado que se filtra, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El compuesto de color amarillo y estable al aire funde con descomposición en el intervalo 210-215°C. El rendimiento de la reacción es del 98%.

El espectro infrarrojo del producto (Fig. 7), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características -

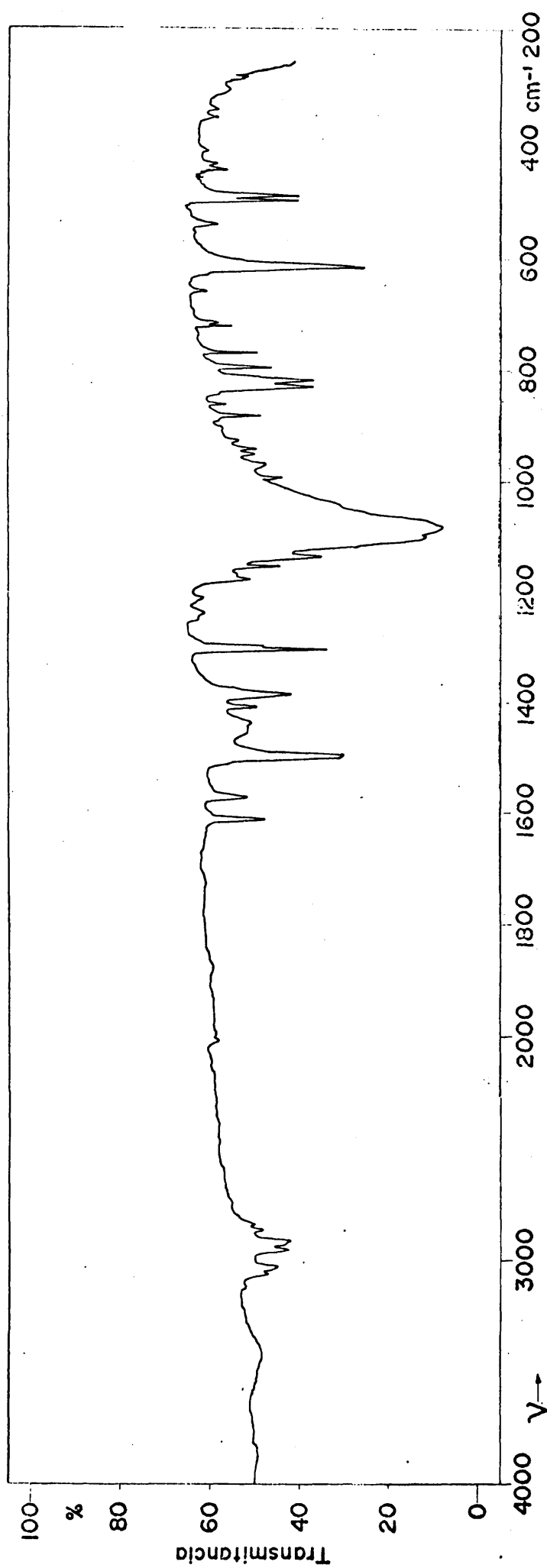


Fig. 7 - Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,5\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$

del ión perclorato libre, así como absorciones características de los ligandos norbornadieno y 2,5-dimetilpiridina coordinados.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica realizado en una disolución del producto en deuterocloroformo (Fig. 8), permite observar resonancias en  $\tau$  1,03( $H^6$ ), 2,43( $H^4$ ), 2,74( $H^3$ ) y 6,82( $CH_3$ ), 7,59( $CH_3$ ) que se atribuyen al ligando 2,5-dimetilpiridina y en 5,79( $\geq CH + \rightarrow CH$ ) y 8,67( $>CH_2$ ) que se asignan al ligando norbornadieno.

Los resultados del análisis elemental de carbono hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	49,96	5,06	5,44
Calculado	49,61	5,12	5,51

La medida de conductividad tomada en una disolución del compuesto en acetona es característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$3,07 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$ohm^{-1}cm^{-1}$
Conductividad molar	140	$ohm^{-1}cm^2mol^{-1}$

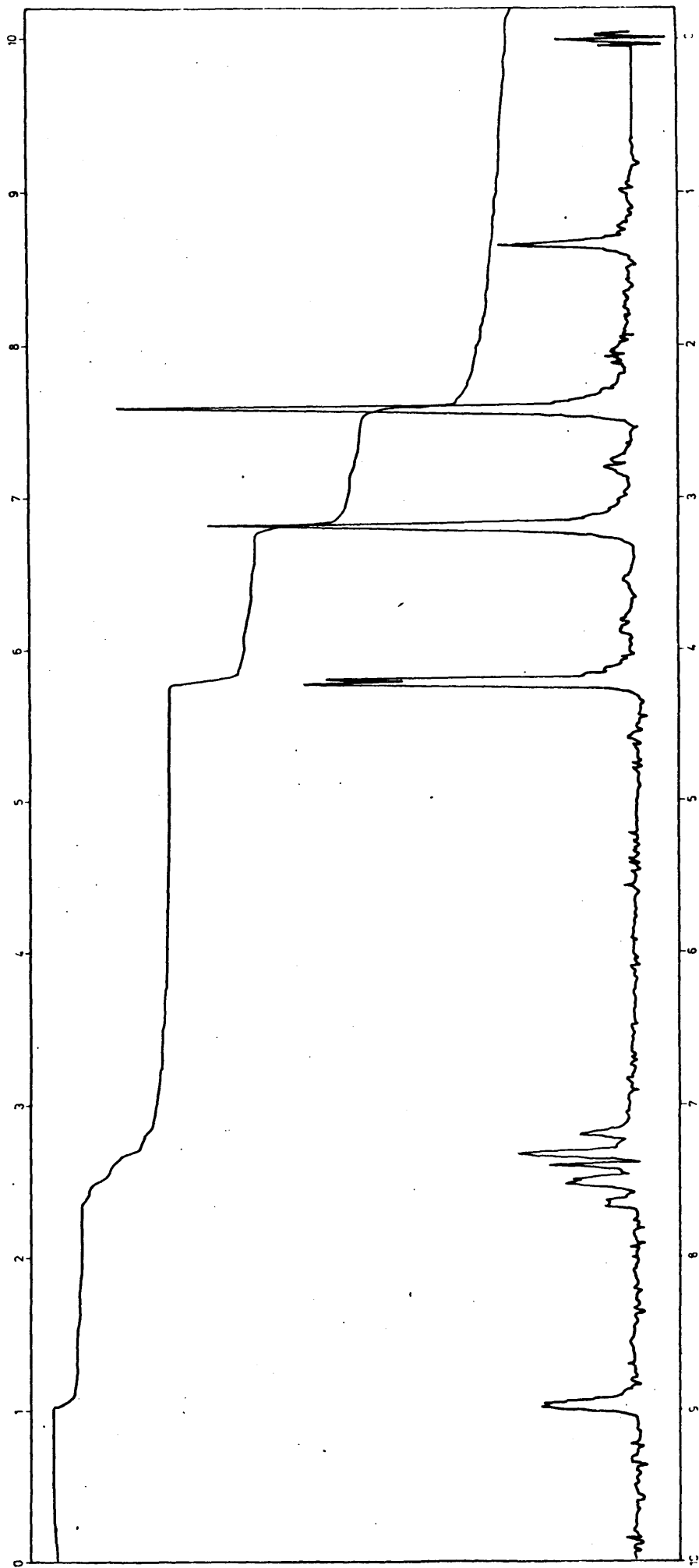
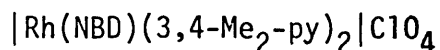


Fig. 8 - Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,5\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO VI

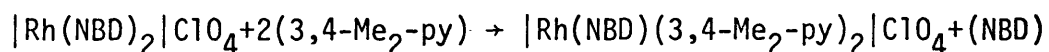
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(3,4-DIMETILPIRIDINA) RODIO(I).



Sobre una disolución de 100 mg (0,25 mmol) de bis(norbornadieno) - rodio(I), en diclorometano se adicionan 55 mg (0,51 mmol) de 3,4-di metilpiridina.

La disolución que cambia inmediatamente de color, se mantiene en - agitación durante cinco minutos y por adición de eter etílico apare ce un precipitado que se filtra, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El compuesto de color amarillo, que se obtiene con un rendimiento - del 80% funde con descomposición en el intervalo 135-140°C.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica medido en di- solución del producto en deuterocloroformo (Fig 9) muestra resonan- cia en  $\tau$  1,7-1,9( $\text{H}^2 + \text{H}^6$ ) 2,70( $\text{H}^5$ ), 7,68( $\text{CH}_3$ ) y 7,73( $\text{CH}_3$ ) que se - atribuyen al ligando 3,4-dimetilpiridina y en 5,83( $\text{>CH} + \text{>CH}$ ) y 8,63 ( $\text{>CH}_2$ ) que se asignan al ligando norbornadieno.



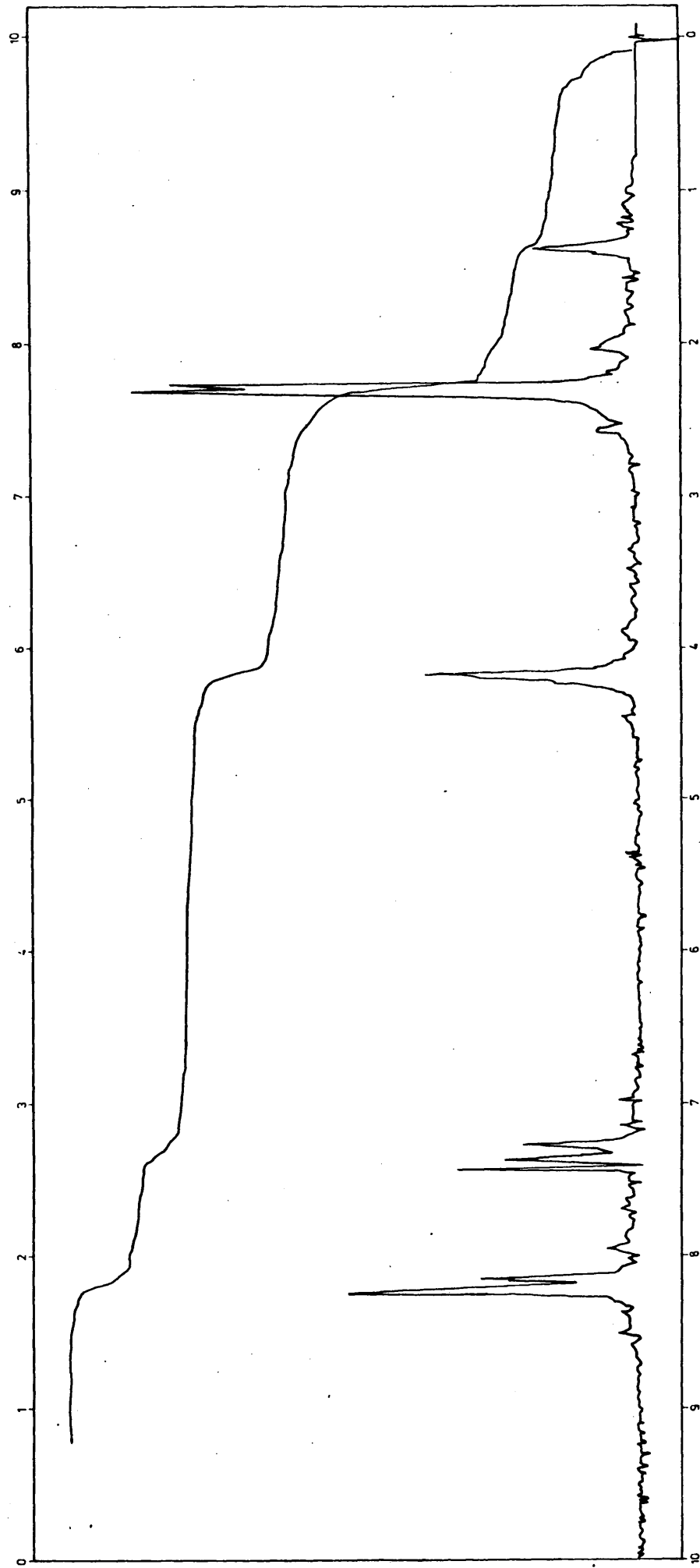


Fig. 9 - Espectro RMN de [Rh(NBD)(3,4-Me<sub>2</sub>-py)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>

En el espectro infrarrojo de la muestra (Fig 10) tomado en pastilla de KBr, en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas características del ion perclorato libre y bandas características de los ligandos 3,4-dimetilpiridina y norbornadieno coordinados.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno - son concordantes con los calculados teóricamente para la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	50,02	5,14	5,81
Calculado	49,61	5,12	5,51

El valor de la medida de conductividad realizada en una disolución - del producto en acetona, es la correspondiente a electrolitos uni-uni valentes.

Molaridad	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	136	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

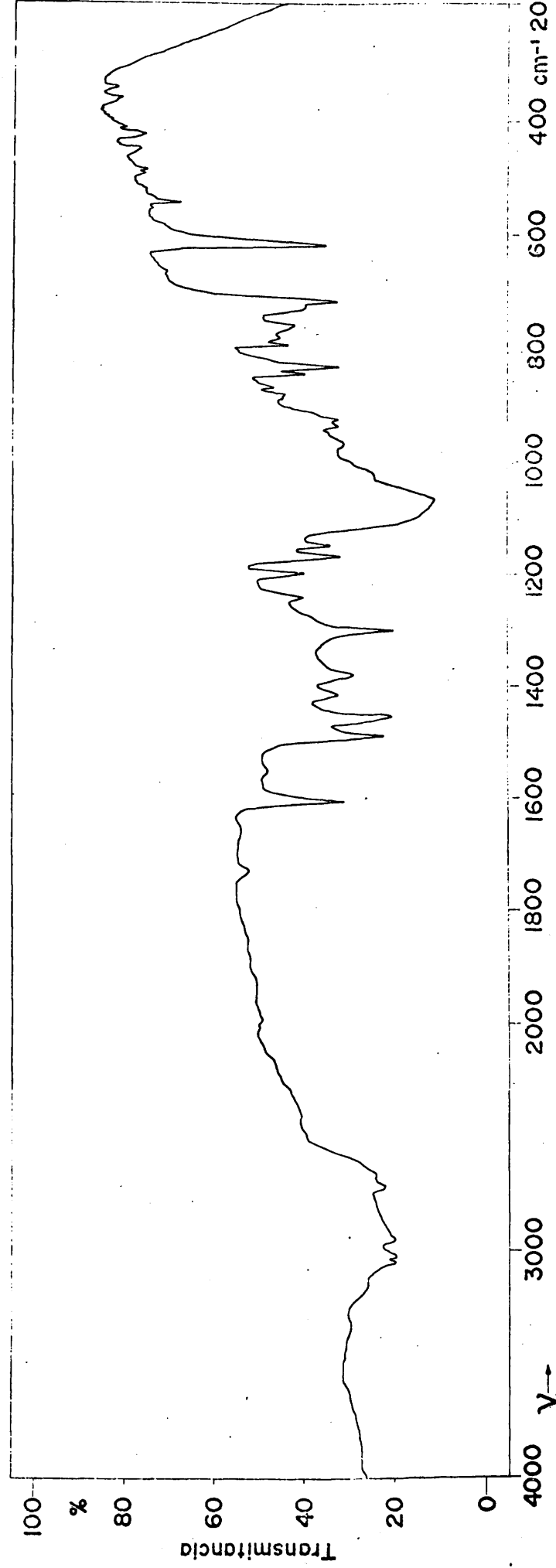
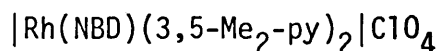


Fig. 10.- Espectro IR de  $\text{Rh(NBD)(3,4-Me}_2\text{-py)}_2\text{ClO}_4$

COMPUESTO VII

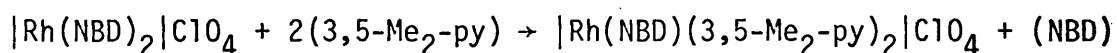
## PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(3,5-DIMETILPIRIDINA) RODIO(I)



Se prepara una disolución con 80 mg (0,20 mmol) de perclorato de bis(norbornadieno) rodio(I), en diclorometano. Sobre dicha disolución, de color rojo, se adicionan 60 mg (0,56 mmol) de 3,5-dimetilpiridina y se observa un inmediato cambio de color.

Después de mantener la disolución en agitación durante cinco minutos por adición de eter etílico precipita un sólido amarillo que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El espectro de resonancia magnética nuclear protónica de la muestra realizado en disolución de deuterocloroformo (Fig 11) muestra resonancias en  $\tau$  1,82( $\text{H}^2 + \text{H}^6$ ), 2,52( $\text{H}^4$ ) y 7,67( $\text{CH}_3$ ) correspondientes al ligando 3,5-dimetilpiridina así como en 5,82( $\text{>CH} + \text{>CH}$ ) y 8,66( $\text{CH}_2$ ) que se asignan al ligando norbornadieno.

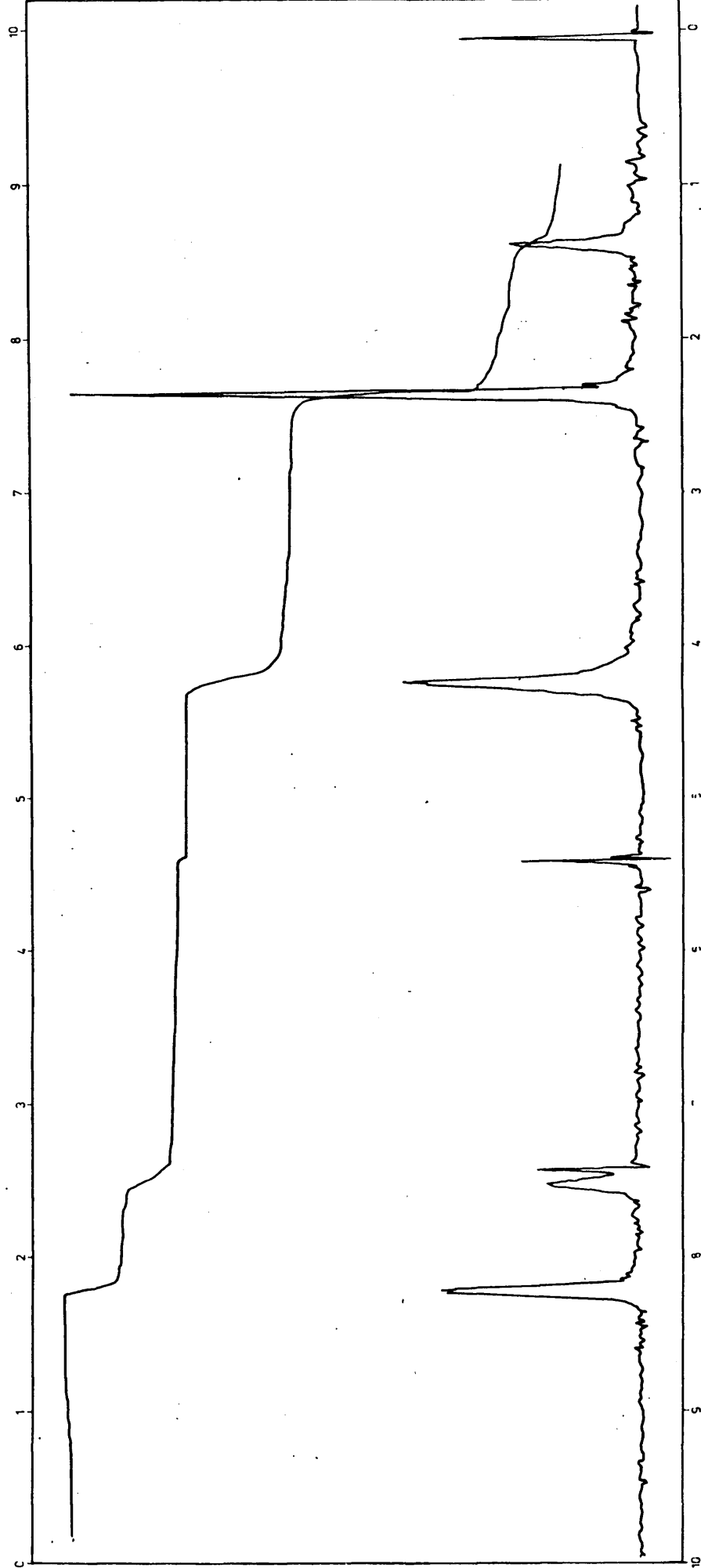


Fig. 11.- Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(3,5\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 12) tomado en pastilla de - KBr en la región de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del ion perclorato libre, y bandas que se pueden asignar a los ligandos - 3,5-dimetilpiridina y norbornadieno coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno no son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	50,57	5,07	5,58
Calculado	49,61	5,12	5,51

El valor de la medida de conductividad realizada sobre una disolución del producto en acetona es característico de compuestos uni-univalentes.

Molaridad	$4,00 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$5,80 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	145	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

El producto obtenido con un rendimiento del 74%, funde con descomposición en el intervalo 195-205°C.

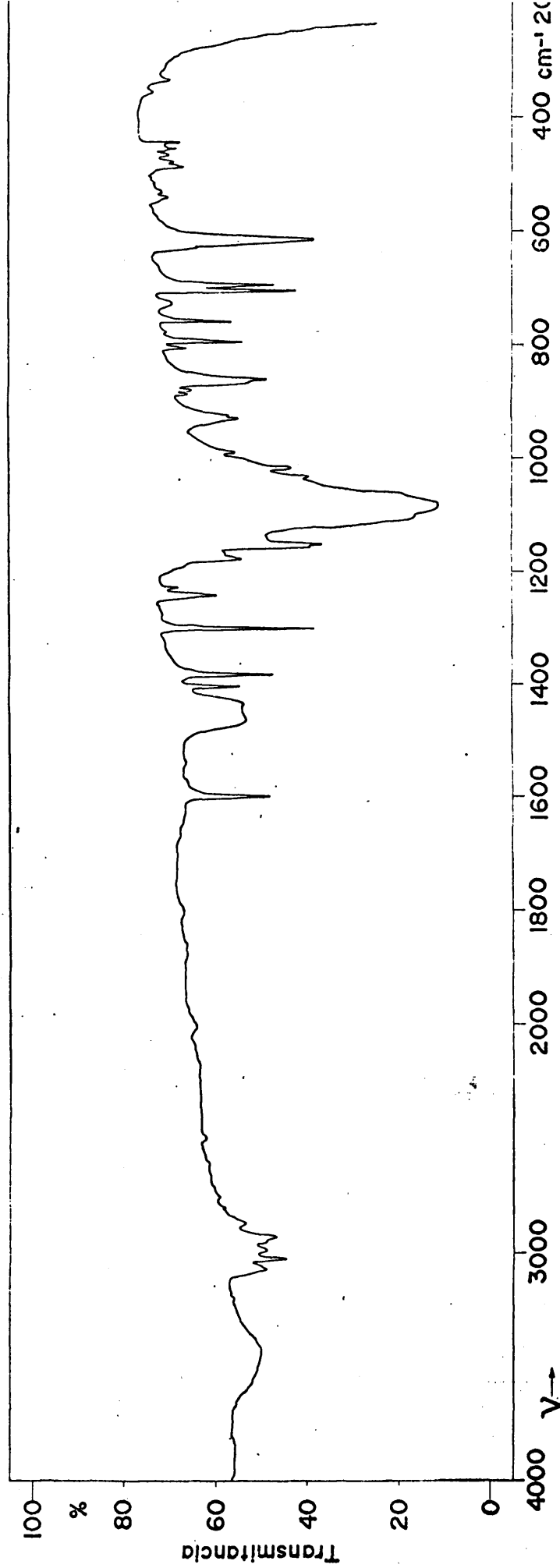
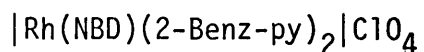


Fig. 12.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(3,5\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO VIII

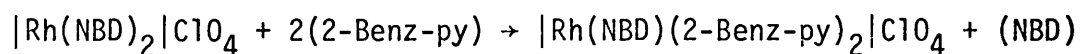
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(2-BENCILPIRIDINA) RODIO(I)



Se prepara una disolución de 100 mg (0,25 mmol) de perclorato de bis(norbornadieno) rodio(I) en diclorometano. Sobre esta disolución y con agitación se adicionan 87 mg(0,51 mmol) de 2-bencilpiridina - lo que produce un inmediato cambio de color.

Se mantiene la agitación durante cinco minutos, pasados los cuales, se adiciona eter etílico hasta la aparición de un precipitado que - se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 13), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión perclorato sin coordinar, así como absorciones que - se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 2-bencilpiridina coordinados.



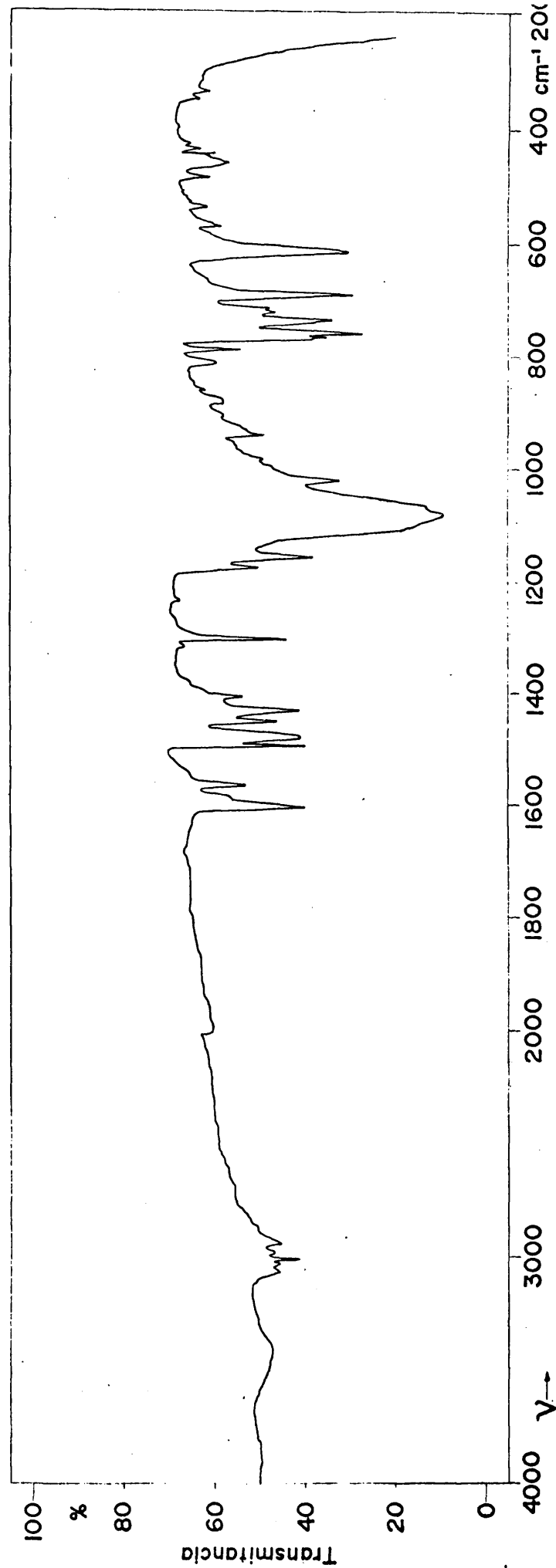


Fig. 13.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Benz-py})_2]\text{ClO}_4$

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	58,86	4,75	4,43
Calculado	58,81	4,74	4,43

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica tomado en una disolución del producto en deuterocloroformo (Fig 14), permite observar resonancias en  $\tau$  0,84( $H^6$ ), 2,2-3,0( $H^3 + H^4 + H^5 + C_6H_5$ ) y 5,00 ( $>CH_2$ ) correspondientes al ligando 2-bencilpiridina, así como en - 5,94( $\rightarrow CH + \rightarrow CH$ ) y 8,74( $>CH_2$ ) que se atribuyen al ligando norbornadieno.

El producto aislado, de color amarillo y estable al aire, funde en el intervalo de temperaturas 135-137°C, y se obtiene con un rendimiento del 45%.

El valor de la conductividad medida en una disolución del producto - en acetona es el característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$3,31 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,73 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	143	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

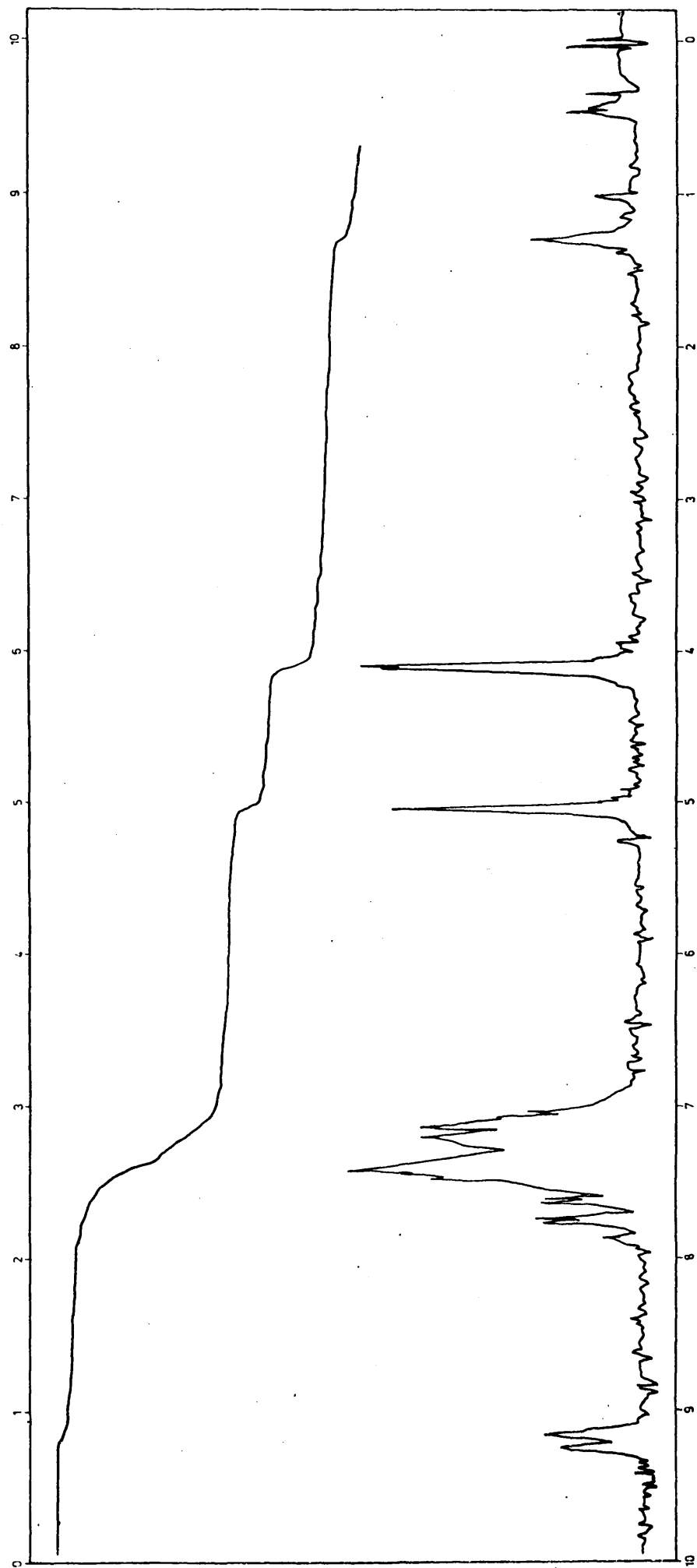
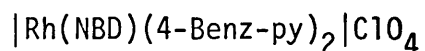


Fig: 14.- Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Benz-py})_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO IX

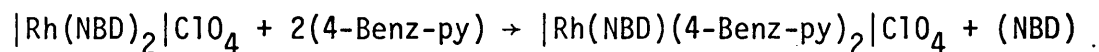
## PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(4-BENCILPIRIDINA) RODIO(I)



Se prepara una disolución de 120 mg (0,31 mmol) de perclorato de - bis(norbornadieno) rodio(I), en diclorometano. Sobre esta disolución se adicionan 104 mg (0,61 mmol) de 4-bencilpiridina y se observa un inmediato cambio de color.

Se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	57,75	4,39	4,41
Calculado	58,81	4,74	4,43

El compuesto aislado de color amarillo y estable al aire, funde con descomposición en el intervalo 122-125°C y se obtiene con un rendimiento - del 48%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 15) tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra la presencia del grupo perclorato libre así como bandas características de los ligandos norbornadieno y 4-bencilpiridina coordinados.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica de la muestra - realizado en disolución de deuterocloroformo (Fig 16) permite observar resonancias en  $\tau$  1,68( $\text{H}^2 + \text{H}^6$ ), 2,5-2,9( $\text{H}^3 + \text{H}^5 + \text{C}_6\text{H}_5$ ) y 6,01( $>\text{CH}_2$ ) correspondientes al ligando 4-bencilpiridina, así como a 5,85( $>\text{CH} \rightarrow \text{CH}$ ) y 8,74( $>\text{CH}_2$ ) que se atribuyen al ligando norbornadieno.

El valor de la medida de conductividad realizada sobre una disolución del compuesto en acetona, es el característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$3,11 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	128	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

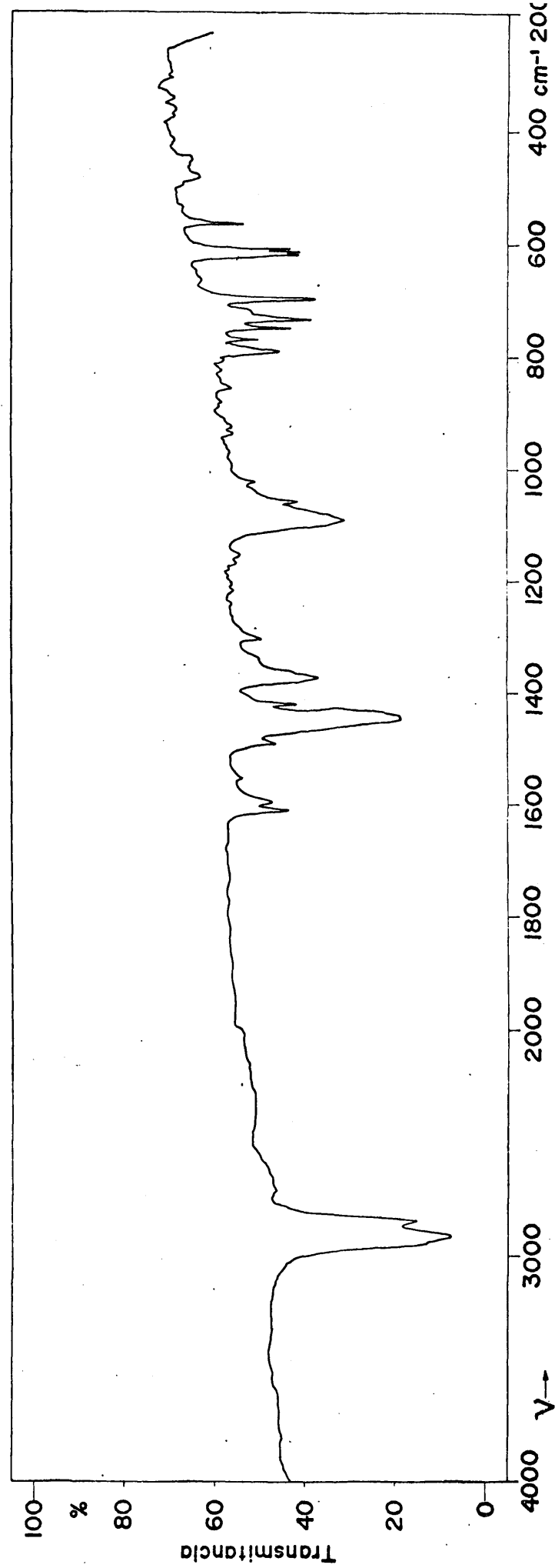


Fig. 15.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Benz-py})_2]\text{ClO}_4$

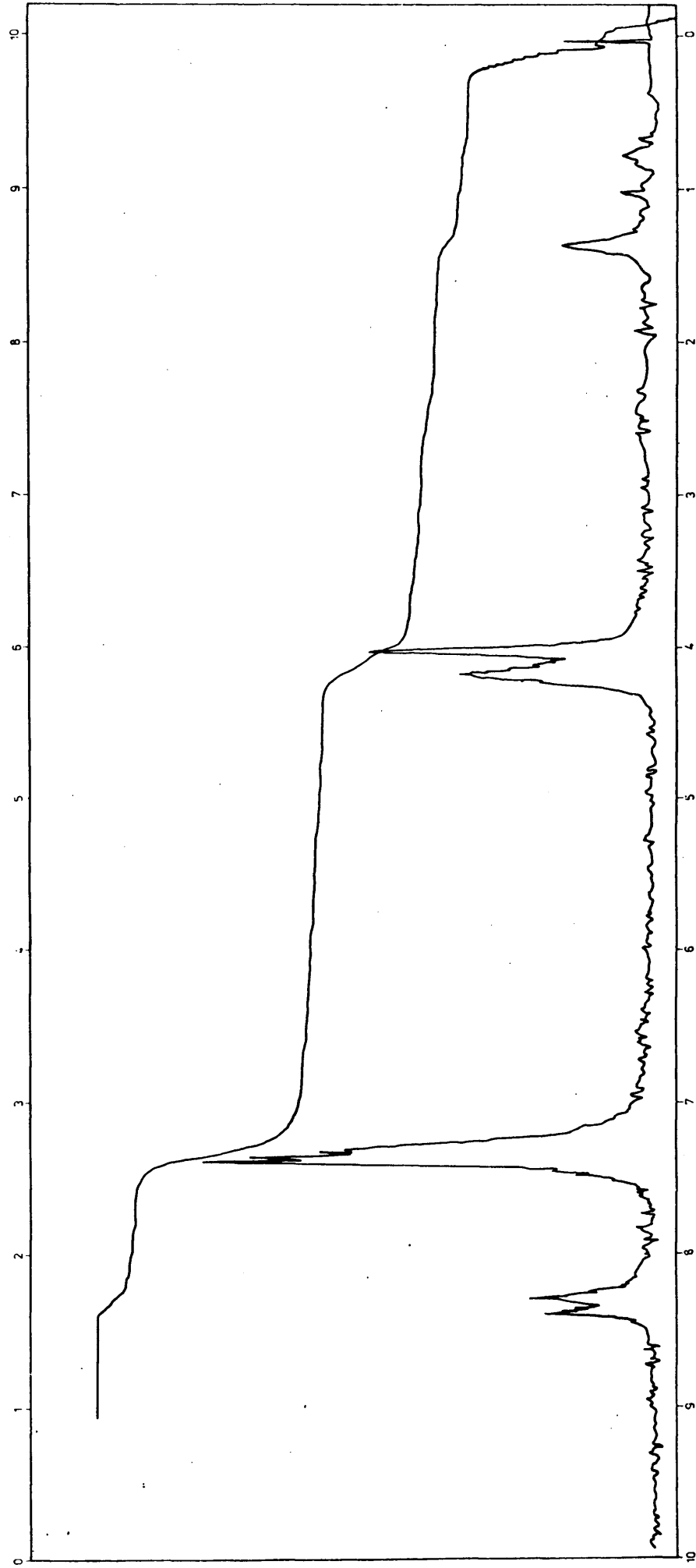
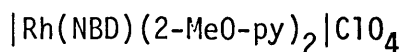


Fig. 16.- Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Benz-py})_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO X

PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(2-METOXIPIRIDINA) RODIO(I)

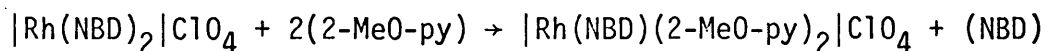


Se prepara una disolución de 50 mg (0,12 mmol) de perclorato de - bis(norbornadieno) rodio(I), en diclorometano y sobre ella se adicionan 30 mg (0,27 mmol) de 2-metoxipiridina.

Se observa un inmediato cambio en el color de la disolución lo que demuestra que la reacción que se produce es instantánea.

Después de mantener la disolución en agitación durante cinco minutos, se adiciona eter etílico con lo que precipita un sólido que - se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto de color amarillo, es estable al aire y funde con descomposición en el intervalo 164-170°C. El rendimiento de la reacción es del 63%.



El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno está de acuerdo con dicha formulación.

	%C	%H	%N
Encontrado	45,72	4,29	5,68
Calculado	44,48	4,30	5,46

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 17) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se asignan a los ligandos norbornadieno y 2-metoxipiridina coordinados.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica, realizado en una disolución del producto en deuterocloroformo (Fig 18) muestra resonancias en  $\tau$  1,38( $\text{H}^6$ ), 2,08( $\text{H}^4$ ), 2,80( $\text{H}^5$ ), 3,00( $\text{H}^3$ ) y 5,87( $-\text{CH}_3$ ) - correspondientes al ligando 2-metoxipiridina, así como en 5,87 - - ( $\text{>CH} + \text{>CH}$ ) y 8,60( $\text{>CH}_2$ ) asignadas al ligando norbornadieno.

Las medidas de conductividad realizadas sobre una disolución del producto en acetona, presentan un valor característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,96 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	142	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

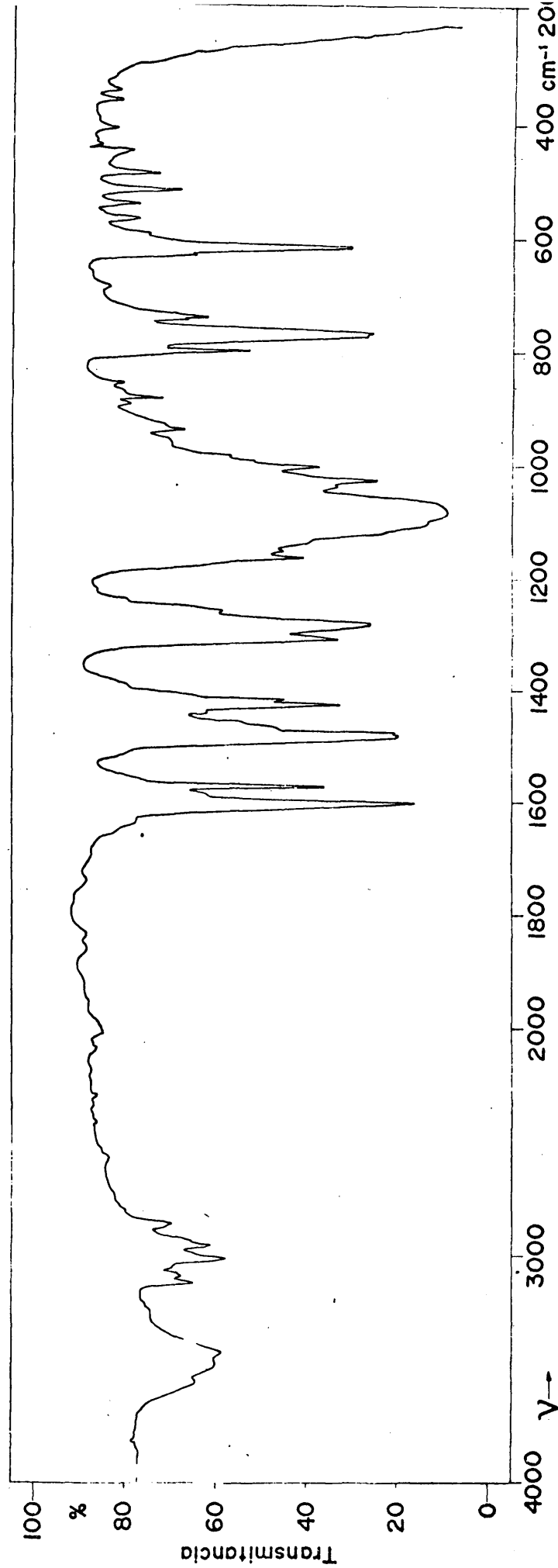


Fig. 17.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-MeO-py})_2]\text{ClO}_4$

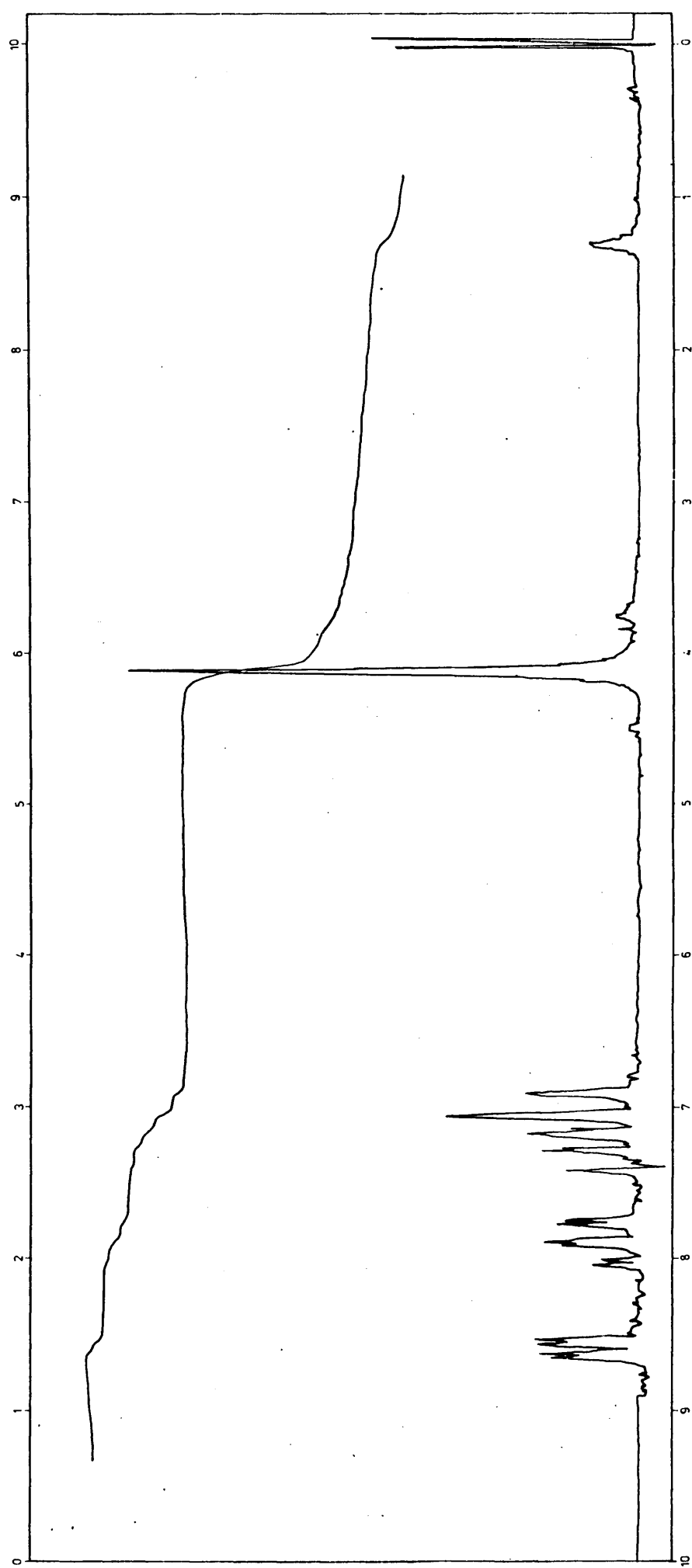


Fig. 18.- Espectro RMN de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-MeO-py})_2]\text{ClO}_4$

# CARBONILACION SOBRE COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$

Los ensayos de carbonilación se realizaron siguiendo dos métodos, según se indica a continuación:

- a) Sobre una suspensión de alrededor de 40-70 mg del complejo correspondiente,  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ , en pentano, se borbotea monóxido de carbono durante diez minutos a presión atmosférica y temperatura ambiente.

El sólido que permanece en suspensión, inicialmente amarillo - experimenta una decoloración apreciable. El producto se filtra, se lava con pentano y éter etílico y se seca al aire.

En todos los casos se ha tomado el espectro infrarrojo del producto obtenido en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  y en todos ellos es posible observar la presencia de dos bandas fuertes en la zona de 2000  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo.

A modo de ejemplo se recoge el espectro del producto obtenido en la carbonilación del complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(3,5\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$  - (Fig. 19).

- b) En una segunda serie de ensayos sobre disoluciones de complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  en diclorometano, se borbotea mo

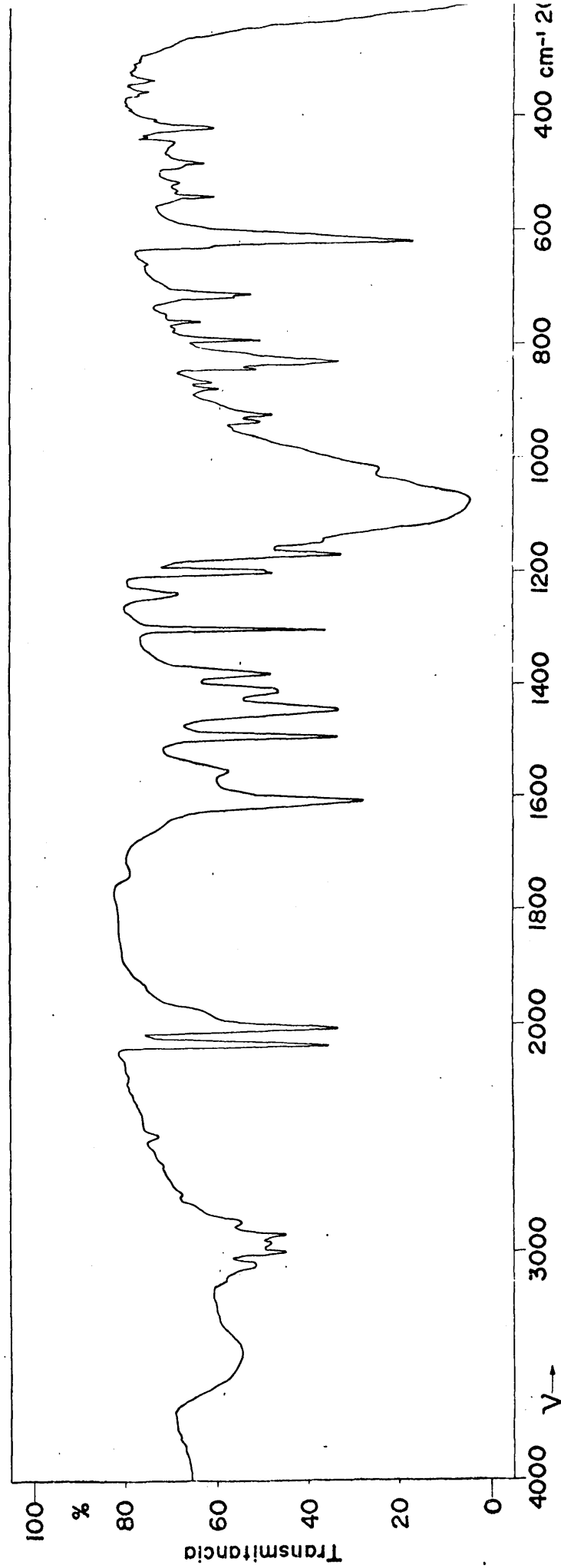


Fig. 19.- Espectro IR del producto obtenido en la carbonilación del complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(3,5\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{ClO}_4$

nóxido de carbono durante cinco minutos a presión atmosférica y temperatura ambiente. Al paso del gas puede observarse una decoloración de la disolución.

Posteriormente por adición de eter etílico precipita un sólido amarillo pálido en algunos casos, aunque la mayoría de ellos se obtienen aceites de muy difícil resolución.

En todos los casos en que ha sido posible se han tomado los espectros infrarrojos en dispersión de nujol en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ .

A modo de ejemplo se recoge el espectro de la carbonilación sobre el complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$ . (Fig. 20).

De la observación de los mismos se deduce la sustitución del ligando norbornadieno por el monóxido de carbono como lo muestra la aparición de dos bandas en la zona de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  de los grupos carbonilo, así como la ausencia de bandas características del ligando norbornadieno.

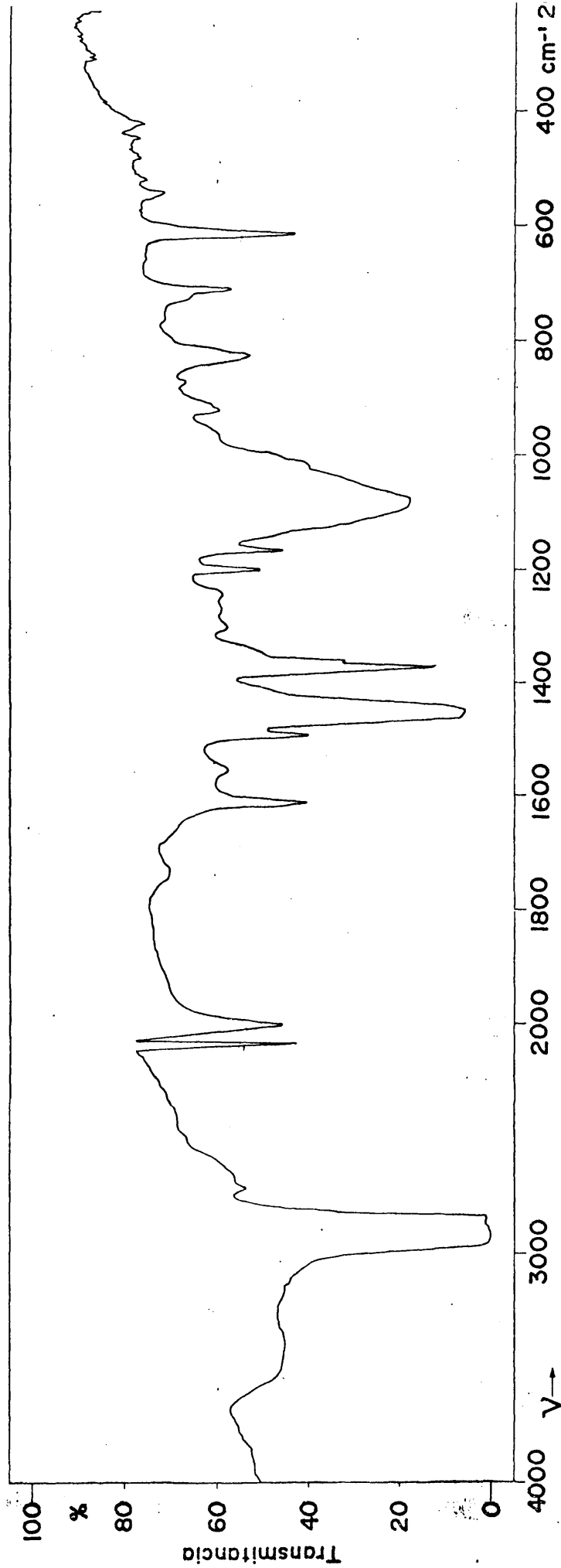
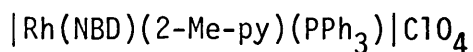


Fig. 20.- Espectro IR del producto obtenido en la carbonilación del complejo  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XI

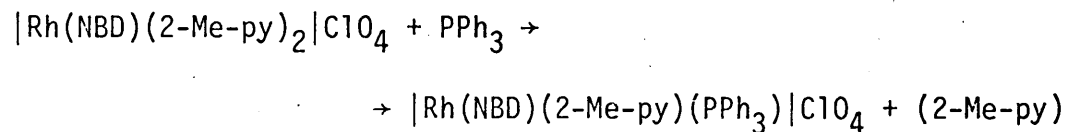
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO)2-METILPIRIDINA TRIFENILFOSFINA RODIO(I)



Se prepara una disolución de 60 mg (0,12 mmol) de perclorato de norbornadieno bis(2-metilpiridina) rodio(I), en diclorometano, y sobre ella se adiciona la cantidad estequiométrica 32 mg (0,12 mmol) de trifenilfosfina. Se observa un ligero cambio en el color de la disolución.

Se mantiene la mezcla en agitación durante cinco minutos, y posteriormente por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado, amarillo anaranjado y estable al aire funde con descomposición en el intervalo 128-130°C y se obtiene con un rendimiento del 62%.



El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 21), tomado en dispersión de nujol en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra bandas del anión perclorato libre, así como bandas que indican la presencia de los ligandos norbornadieno, 2-metilpiridina y trifenilfosfina coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, son concordantes con los calculados teóricamente para la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	57,08	4,78	2,20
Calculado	57,31	4,62	2,15

El valor de la conductividad medida sobre una disolución del compuesto en acetona es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$3,80 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,70 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	123	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

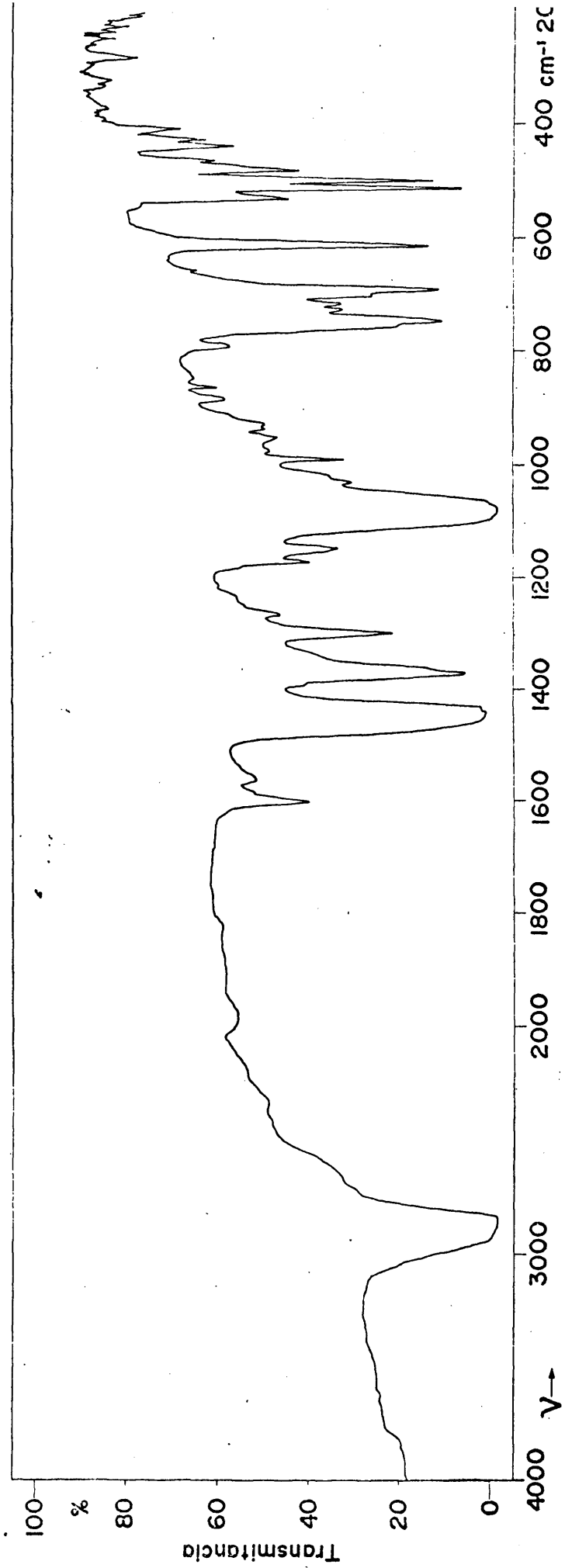
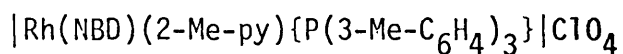


Fig. 21.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XII

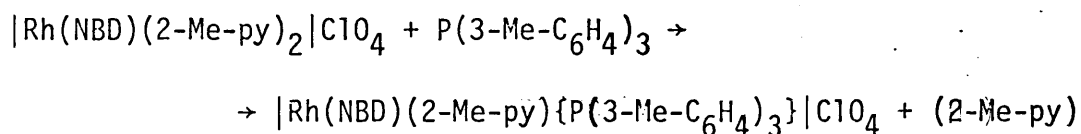
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) 2-METILPIRIDINA TRI(3-METILFENIL)FOSFINA  
 RODIO(I)



Sobre una disolución de 10 mg (0,020 mmol) de perclorato de norbornadieno bis(2-metilpiridina) rodio(I) en diclorometano, se adicionan - 7 mg (0,021 mmol) de tri(3-metilfenil)fosfina.

Se observa un pequeño cambio de color y por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter - etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto de color amarillo anaranjado es estable al aire, y funde con descomposición en el intervalo 178-180°C. El rendimiento de la - reacción es del 75%.

El espectro infrarrojo del producto (Fig 22), tomado en pastilla de KBr en la región de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se asignan a los ligandos norbornadieno, 2-metilpiridina y tri(3-metilfenil)fosfina - coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta .

	%C	%H	%N
Encontrado	59,91	5,58	1,99
Calculado	59,00	5,21	2,02

El valor de la conductividad medida sobre una disolución del producto en acetona, es el esperado para electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,77 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	133	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

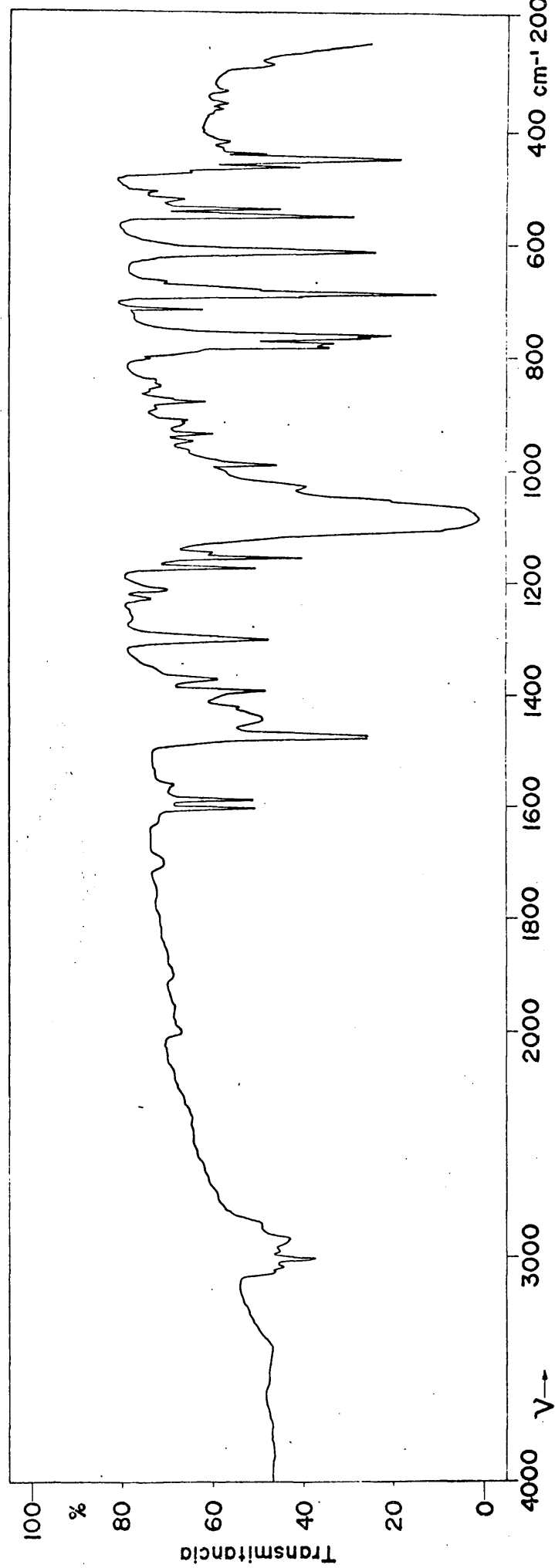
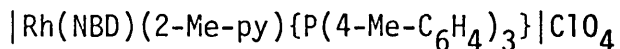


Fig. 22.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2\text{-Me-py})\{\text{P}(3\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}_3]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XIII

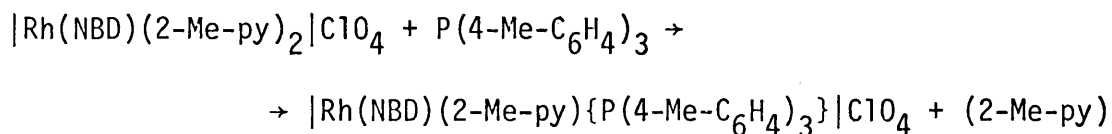
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) 2-METILPIRIDINA TRI(4-METILFENIL)FOSFINA  
 RODIO(I)



Se prepara una disolución con 14 mg (0,029 mmol) de perclorato de norbornadieno bis(2-metilpiridina) en diclorometano. Sobre dicha disolución y con agitación se añade 9 mg (0,029 mmol) de tri(4-metilfenil)-fosfina.

La fosfina se disuelve inmediatamente y produce un inmediato cambio de color. La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado, amarillo anaranjado es estable al aire y funde con descomposición en el intervalo 172-176°C. El rendimiento de la reacción es del 70%

El espectro infrarrojo del producto (Fig 23) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se asignan a los ligandos norbornadieno 2-metilpiridina y tri(4-metilfenil)fosfina coordinados.

Los resultados del análisis elemental del carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	60,04	5,48	2,40
Calculado	59,00	5,21	2,02

El valor de la conductividad medida en una disolución del producto en acetona es el correspondiente para electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$3,29 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	149	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

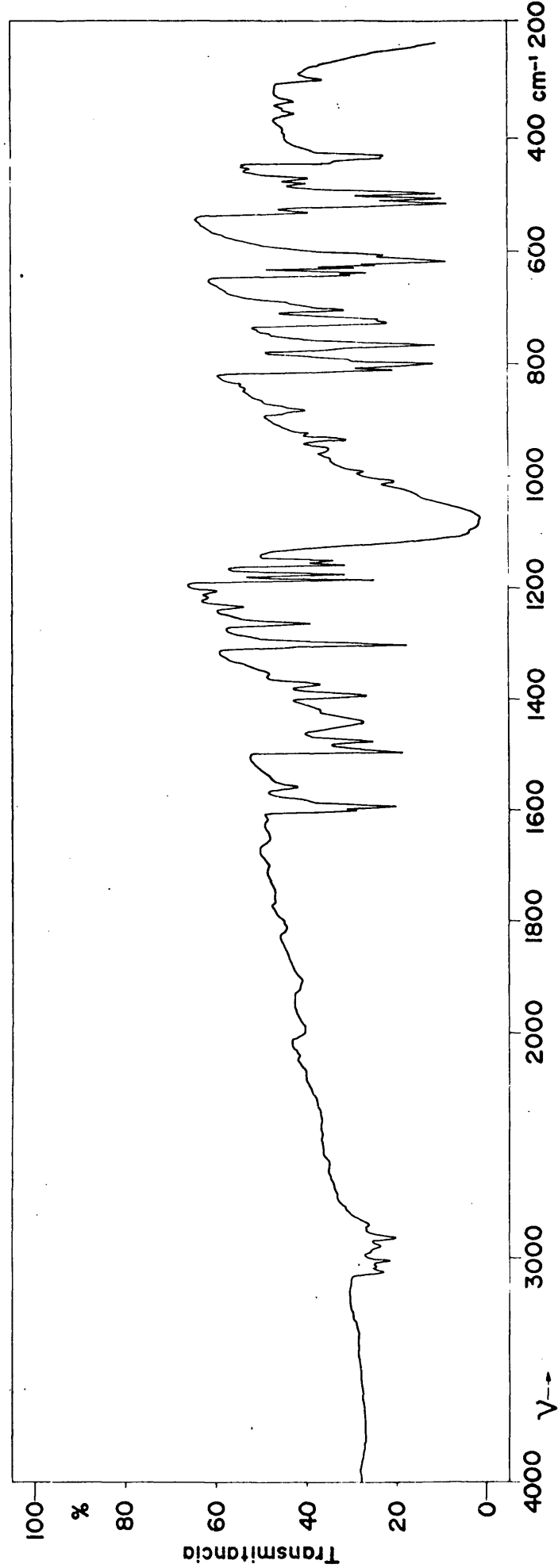
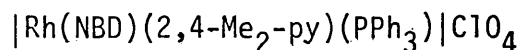


Fig. 23.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Me-py})\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}]^+\text{ClO}_4^-$



COMPUESTO XIV

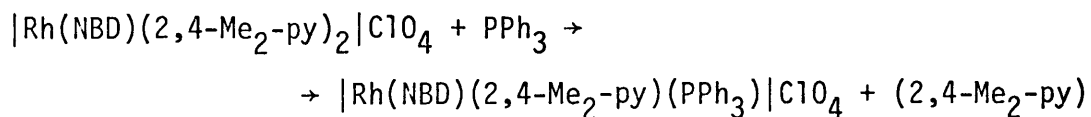
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) 2,4-DIMETILPIRIDINA TRIFENILFOSFINA  
 RODIO(I)



Se prepara una disolución saturada con 50 mg (0,098 mmol) de perclo<sub>ro</sub> rato de norbornadieno bis(2,4-dimetilpiridina) rodio(I), en dicloro<sub>metano</sub>, a la que se adicionan 24 mg (0,098 mmol) de trifenilfosfina. Se observa un inmediato cambio de color.

Se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos y a - continuación se adiciona eter etílico frío, con lo que precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se - seca al aire.

La reacción puede formularse como:



Se trata de un producto de color amarillo estable al aire, que funde con descomposición en el intervalo 150-152°C. El rendimiento de la - reacción es del 96%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 24), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , presenta bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno, 2,4-dimetilpiridina y trifenilfosfina coordinado.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	56,44	4,53	2,12
Calculado	57,91	4,82	2,12

El valor de la conductividad medida sobre una disolución del producto en acetona, es característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,70 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	142	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

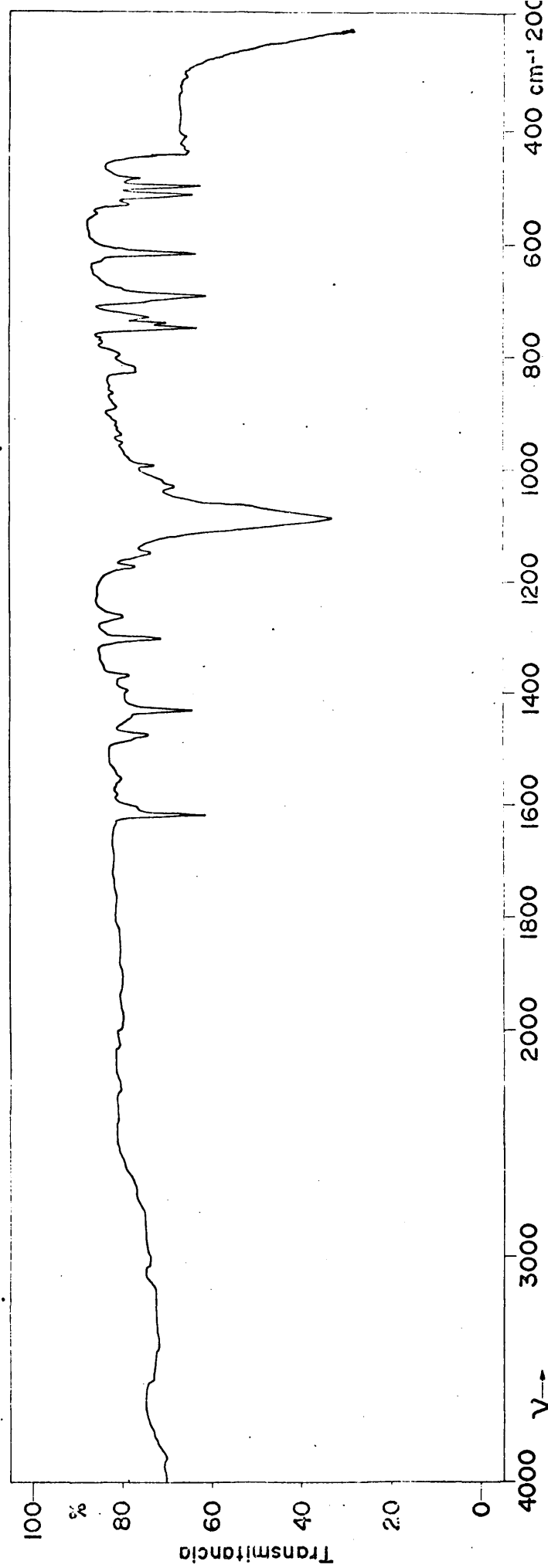
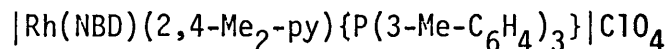


Fig. 24.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,4\text{-Me}_2\text{-py})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XV

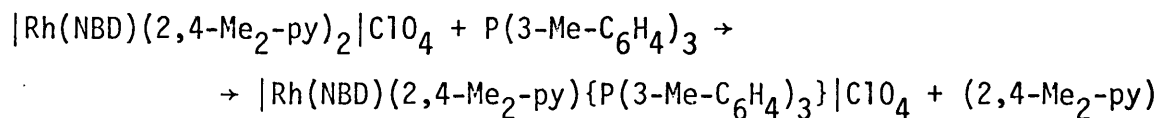
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) 2,4-DIMETILPIRIDINA TRI(3-METILFENIL)  
FOSFINA RODIO(I)



Sobre una disolución de 40 mg (0,078 mmol) de perclorato de norbornadieno bis(2,4-dimetilpiridina) rodio(I), en diclorometano se añaden 23 mg (0,078 mmol) de tri(3-metilfenil)fosfina.

Se observa la inmediata disolución de la fosfina, acompañada de un ligero cambio de color de la disolución y se mantiene la agitación durante cinco minutos. Pasado este tiempo se adiciona eter etílico con lo que precipita un sólido que se aísla por filtración se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



Se trata de un compuesto de color amarillo estable al aire que funde con descomposición en el intervalo 157-159°C. El rendimiento de la reacción es del 56%.

En el espectro infrarrojo de la muestra (Fig 25), tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$  se pueden observar bandas características del anión perclorato libre, así como bandas - que se atribuyen a los ligandos norbornadieno, 2,4-dimetilpiridina y tri(3-metilfenil)fosfina coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, son concordantes con las formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrato	59,13	5,41	1,80
Calculado	59,57	5,39	1,98

El valor de la conductividad medida en una disolución del producto en acetona es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,20 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	116	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

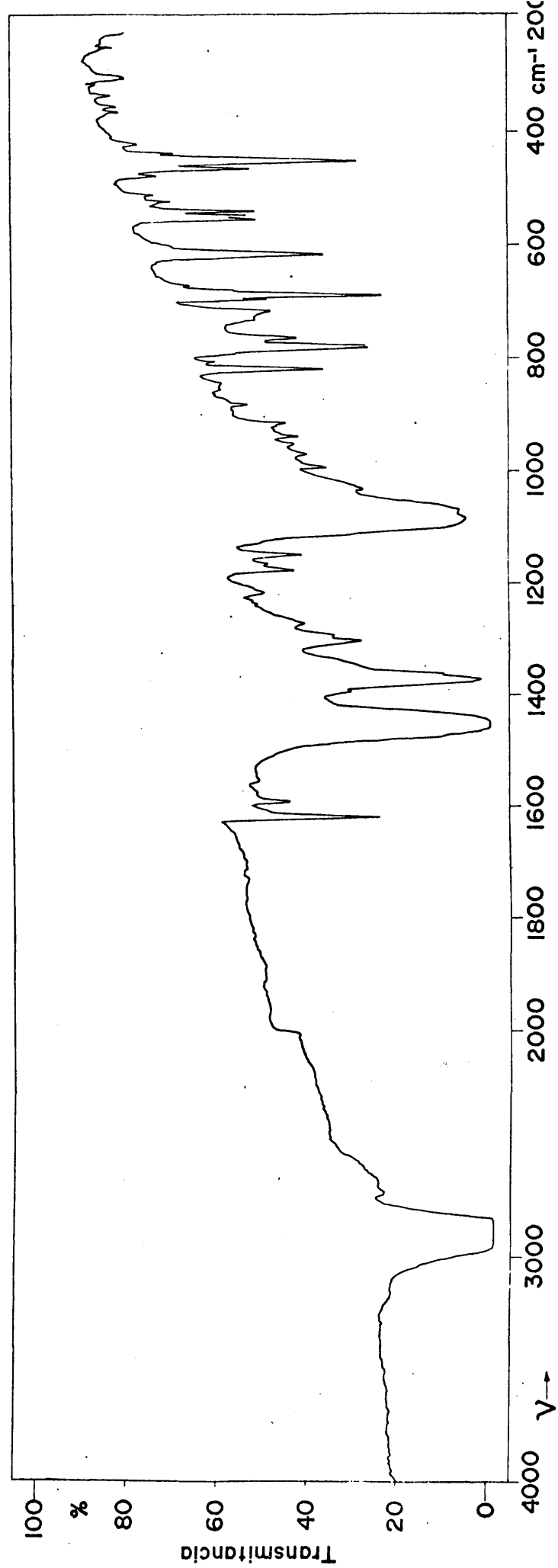
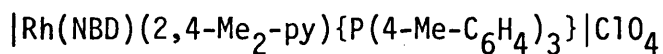


Fig. 25.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,4\text{-Me}_2\text{-py})\{\text{P}(3\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XVI

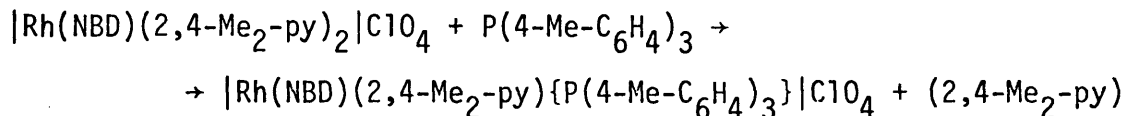
PERCLORATO DE (NORBORNADIENO) 2,4-DIMETILPIRIDINA TRI(4-METILFENIL)FOSFINA RODIO(I)



Se prepara una disolución de 10 mg (0,019 mmol) de perclorato de norbornadieno bis(2,4-dimetilpiridina) rodio(I) en diclorometano. Sobre esta disolución y con agitación se adicionan 6 mg (0,019 - mmol) de tri(4-metilfenil)fosfina que se disuelven inmediatamente. Se observa un cambio de color en la disolución.

Se mantiene la mezcla en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



Se trata de un producto de color amarillo anaranjado que funde con descomposición en el intervalo 178-180°C. El rendimiento de la reacción es del 76%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 26) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra bandas características del anión perclorato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno, 2,4-dimetilpiridina y tri(4-metilfenil)fosfina coordinados.

El resultado del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	58,53	5,45	2,02
Calculado	59,57	5,39	1,98

El valor de la conductividad medida en una disolución del compuesto en acetona, es el correspondiente a un electrolito uni-univalente.

Molaridad	$2,15 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	141	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$



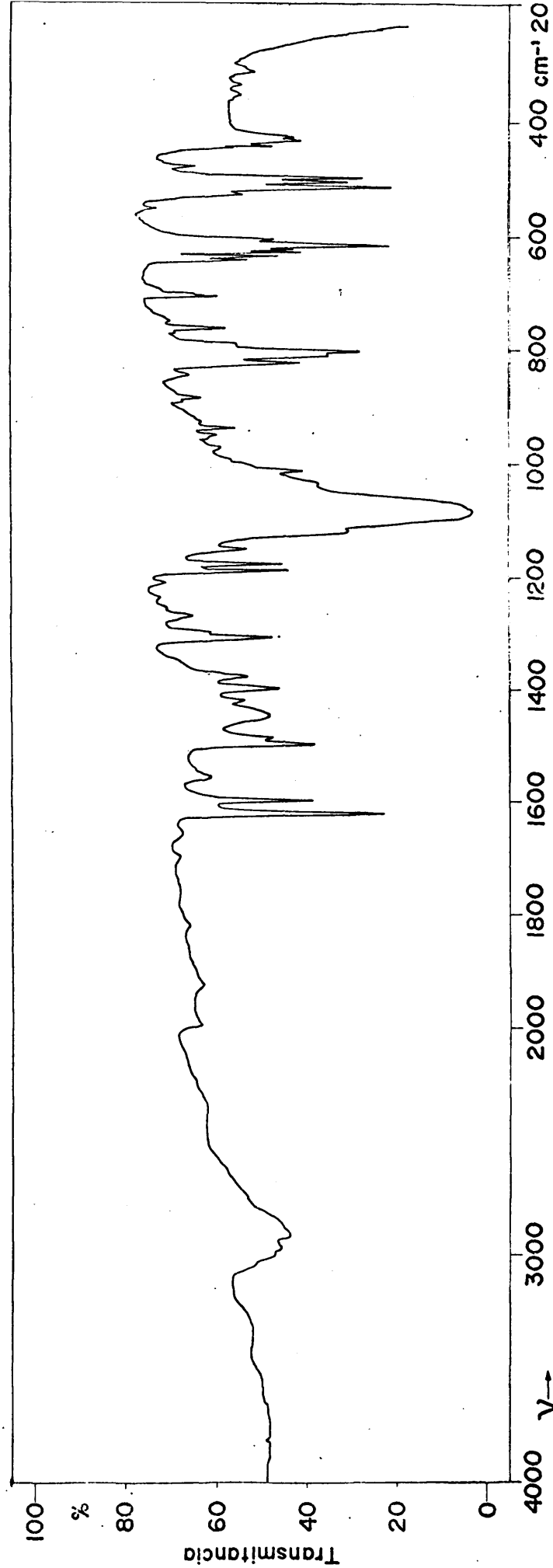
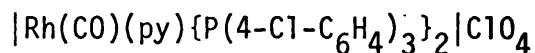


Fig. 26.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,4\text{-Me}_2\text{-py})\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XVII

PERCLORATO DE CARBONIL PIRIDINA-BIS{TRI(4-CLOROFENIL) FOSFINA}  
 RODIO(I)

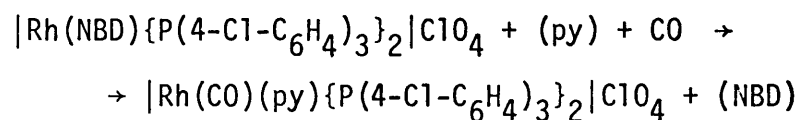


Se prepara una disolución con 30 mg (0,029 mmol) de perclorato de norbornadieno bis tri(4-clorofenil)fosfina sobre la que se adicionan 2 c.c. de piridina.

Sobre dicha disolución se borbotea monóxido de carbono a presión y temperatura ambiente durante diez minutos. La reacción tiene lugar inmediatamente como lo demuestra el cambio de color de la disolución.

Por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El producto aislado de color blanco, descompone en el intervalo - 226-228°C.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 27) tomado en dispersión de nujol muestra una única banda a  $2010\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas que se asignan a la piridina y tri(4-clorofenil)fosfina coordinadas. - También se observa la presencia del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	48,96	2,96	1,27
Calculado	48,46	2,78	1,34

El valor de la conductividad medida en una disolución del producto en acetona, es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,80 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	122	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

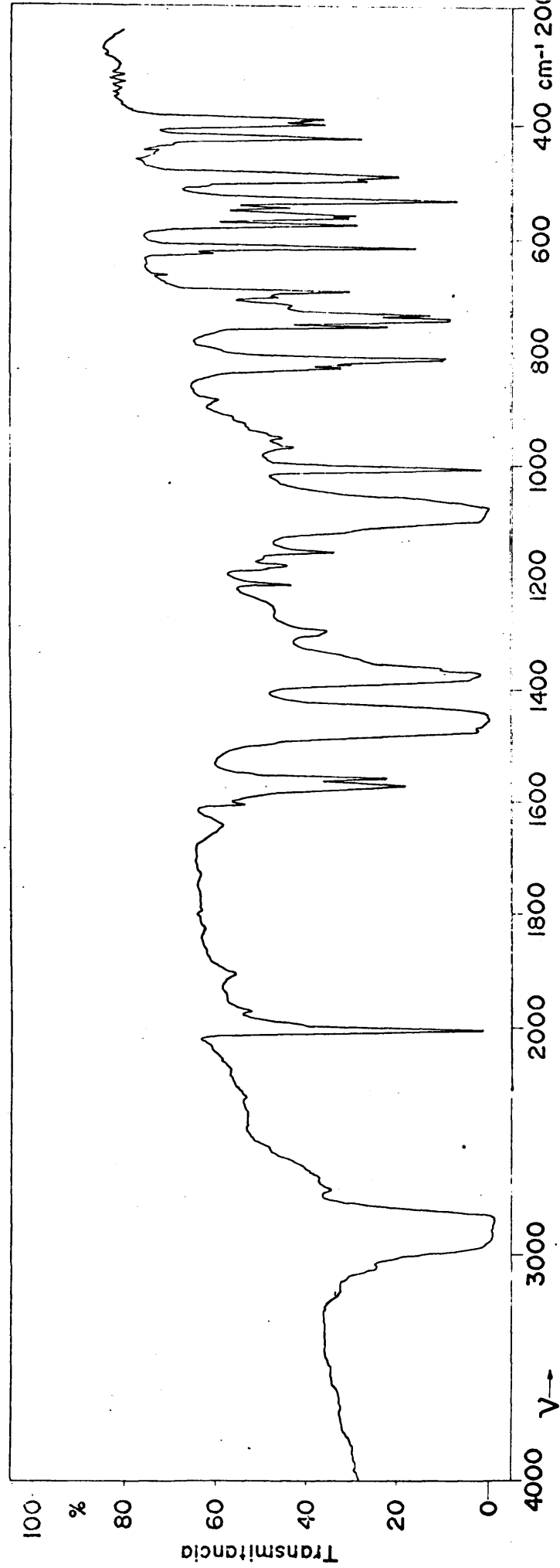
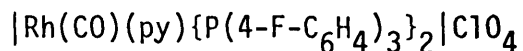


Fig. 27.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XVIII

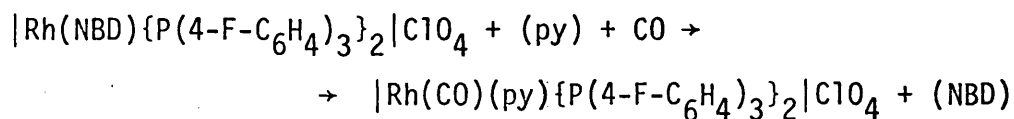
PERCLORATO DE CARBONIL PIRIDINA BIS{TRI(4-FLUOROFENIL)FOSFINA}  
 RODIO(I)



Sobre una disolución de 40 mg (0,043 mmol) de perclorato de - - -  
 bis tri(4-flouorofenil)fosfina rodio(I) se adicionan 2 c.c. de pi  
 ridina y posteriormente se hace borbotear monóxido de carbono a -  
 presión atmosférica y temperatura ambiente. La reacción que se -  
 produce es inmediata como lo demuestra el rápido cambio de color  
 de la disolución.

Por adición de eter etílico a dicha disolución, precipita un sól*í*  
 do que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca  
 al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado de color blanco funde con descomposición en  
 el intervalo 224-227°C.

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 28), tomado en dispersión de nujol, muestra una única banda a  $2005\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo así como - bandas que se asignan a los ligandos piridina y tri(4-fluorofenil) fosfina coordinados. También se observa la presencia del ión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	54,28	3,08	1,48
Calculado	53,56	3,08	1,48

El valor de la conductividad medida en una disolución del producto en acetona es el esperado para un electrolito uni-univalente.

Molaridad	2,20	$10^{-4}$	
Conductividad específica	2,27	$10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	104		$\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$

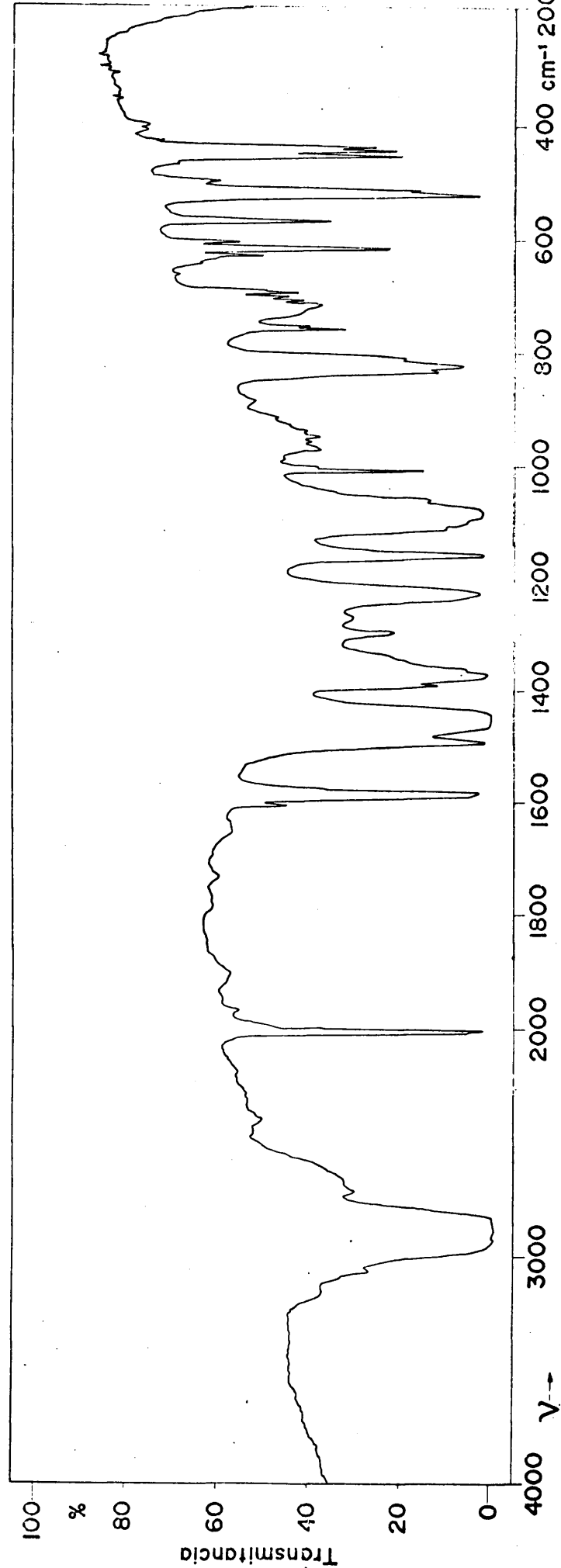
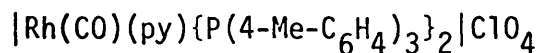


Fig. 28.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XIX

PERCLORATO DE CARBONIL PIRIDINA BIS{TRI(4-METILFENIL)FOSFINA}  
 RODIO(I)

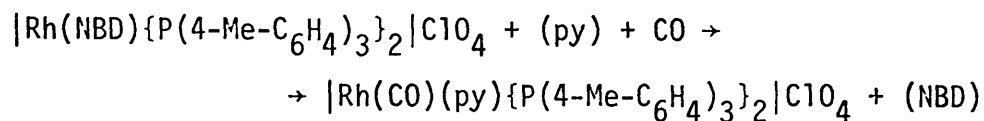


Se prepara una disolución de 30 mg (0,032 mmol) de perclorato de norbornadieno bis{tri(4-metilfenil)fosfina}rodio(I) en diclorometano y sobre ella se adicionan 2 c.c. de piridina. Sobre la disolución se borbotea monóxido de carbono a presión y temperatura ambiente durante cinco minutos.

La reacción tiene lugar inmediatamente como lo demuestra el rápido cambio de color de la disolución.

Por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:





El producto aislado de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 218-220°C.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 29), tomado en dispersión de nujol, muestra una única banda a  $1990\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas características de los ligandos piridina y tri(4-metilfenil)fosfina coordinados. Igualmente se pueden observar bandas características del anión perclorato libre.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	62,73	5,33	1,94
Calculado	62,77	5,12	1,52

El valor de la conductividad medida sobre una disolución del producto en acetona, corresponde al esperado para electrolitos univalentes.

Molaridad	$3,00 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,20 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	105	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

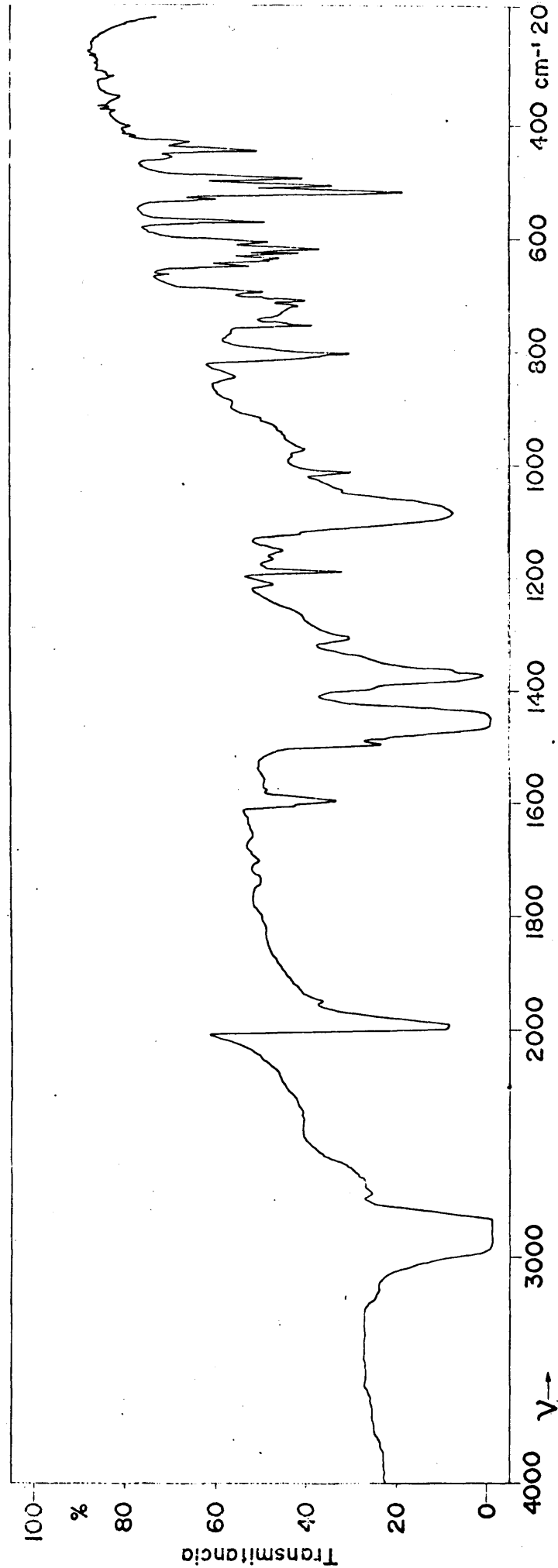
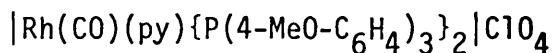


Fig. 29.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XX

PERCLORATO DE CARBONIL PIRIDINA BIS{TRI(4-METOXIFENIL)FOSFINA}  
 RODIO(I)

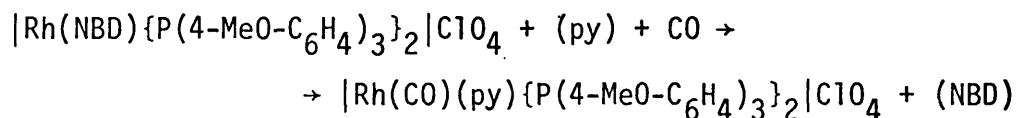


Se disuelven 35 mg (0,035 mmol) de perclorato de norbornadieno bis{tri(4-metoxifenil)fosfina} rodio(I) en diclorometano. Sobre dicha disolución se adicionan 2 c.c. de piridina y a continuación se borbotea monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente durante diez minutos.

La reacción tiene lugar inmediatamente como lo demuestra el cam bio de color de la disolución.

Por adición de eter etílico, precipita un sólido que se aísla - por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado, de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 226-228°C.

El espectro infrarrojo del producto, (Fig 30), tomado en dispersión de nujol en la zona de 2000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , muestra una única banda a 1190  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas que se asignan a la piridina y tri(4-metoxifenil)fosfina coordinados. También pueden observarse bandas que son características del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	57,29	4,87	1,68
Calculado	56,85	4,63	1,38

El valor de la conductividad, medida en una disolución del producto en acetona, es el esperado para electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	2,46 $10^{-4}$	
Conductividad específica	2,85 $10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	116	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

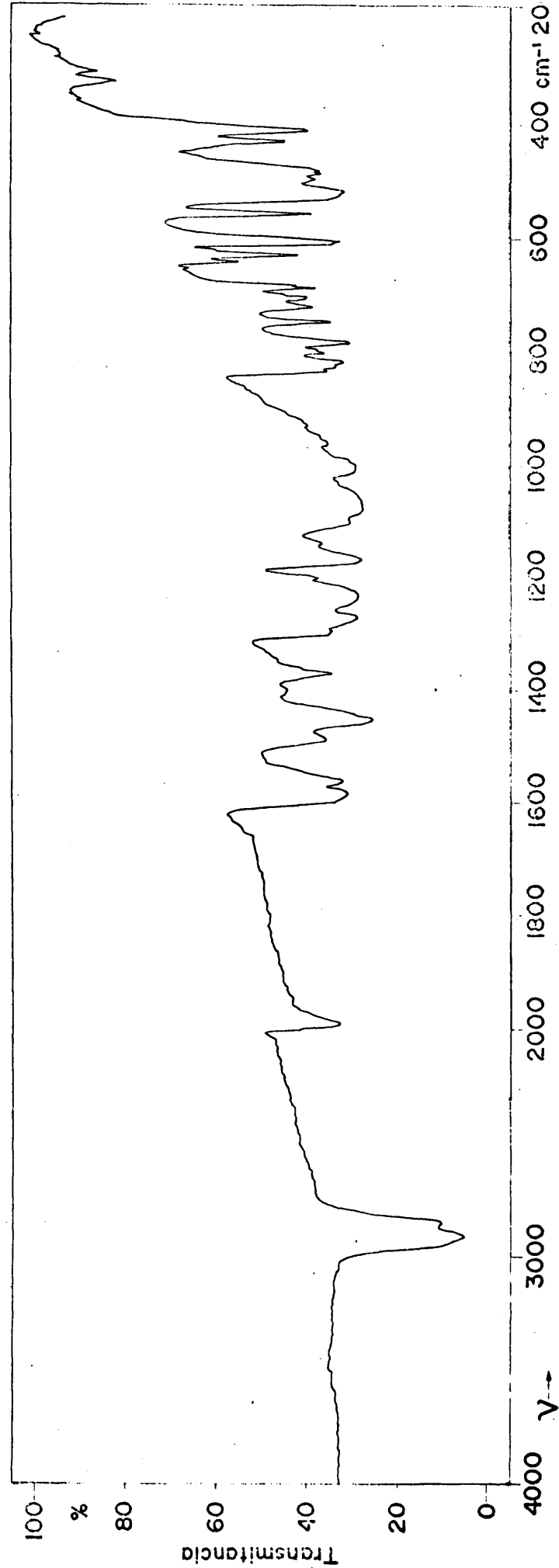
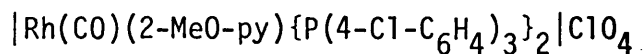


Fig. 30.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{py})\{\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXI

PERCLORATO DE CARBONIL 2-METOXIPIRIDINA BIS{TRI(4-CLOROFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)

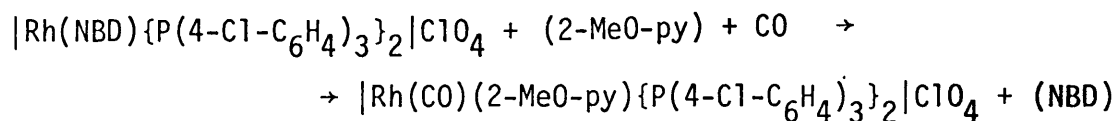


Se prepara una disolución con 32 mg (0,031 mmol) de perclorato - de norbornadieno bis{tri(4-clorofenil)fosfina} rodio(I), sobre - la que se adicionan 2 c.c. de 2-metoxipiridina. A continuación - se borbotea monóxido de carbono a presión atmosférica y tempera- tura ambiente durante diez minutos.

La reacción que se produce es inmediata, como lo demuestra el rá pido cambio de color de la disolución.

Por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 223-225°C.

El espectro infrarrojo del producto (Fig 31) tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  presenta una banda a 1998  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas que se asignan a los ligandos 2-metoxipiridina y tri(4-clorofenil)fosfina. Igualmente pueden observarse bandas características del anión perclorato libre.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	48,60	3,06	1,32
Calculado	48,22	2,71	1,30

El valor de la conductividad medida sobre una disolución del producto en acetona, es el que se espera para electrolitos uni-uni-valentes.

Molaridad	$2,13 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	114	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

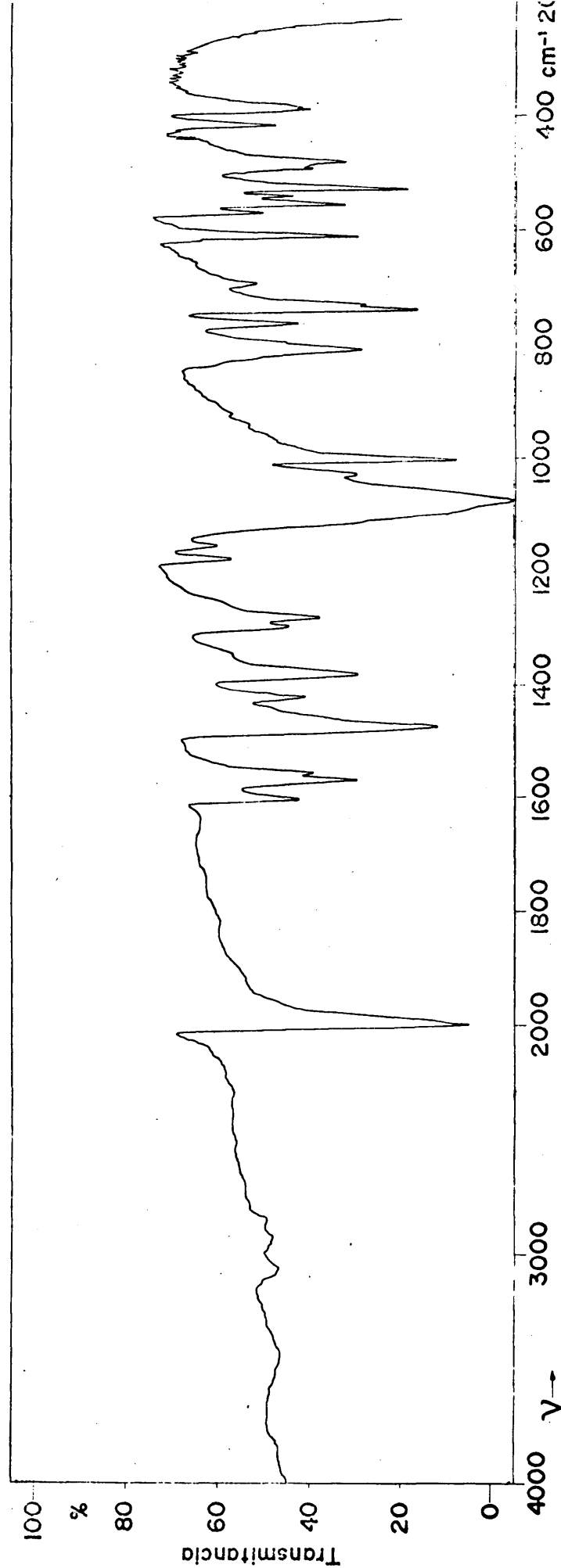
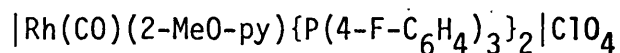


Fig. 31.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(2\text{-MeO-py})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$



COMPUESTO XXII

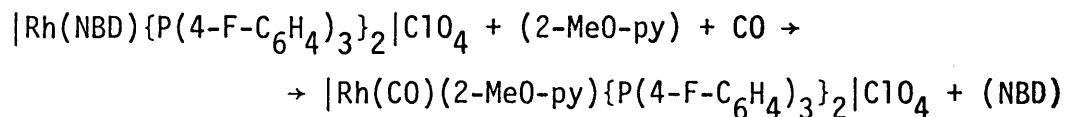
PERCLORATO DE CARBONIL 2-METOXIPIRIDINA BIS{TRI(4-FLUOROFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)



Sobre una disolución de 32 mg (0,034 mmol) de perclorato de norbornadieno bis{tri(4-fluorofenil)fosfina} rodio(I) se adicionan 2 c.c. de 2-metoxipiridina y posteriormente se borbotea monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente durante diez minutos. La reacción que se produce es instantánea como lo demuestra el rápido cambio de color de la disolución.

Por adición de eter etílico, precipita un sólido que se aísla - por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 32), tomado en disper

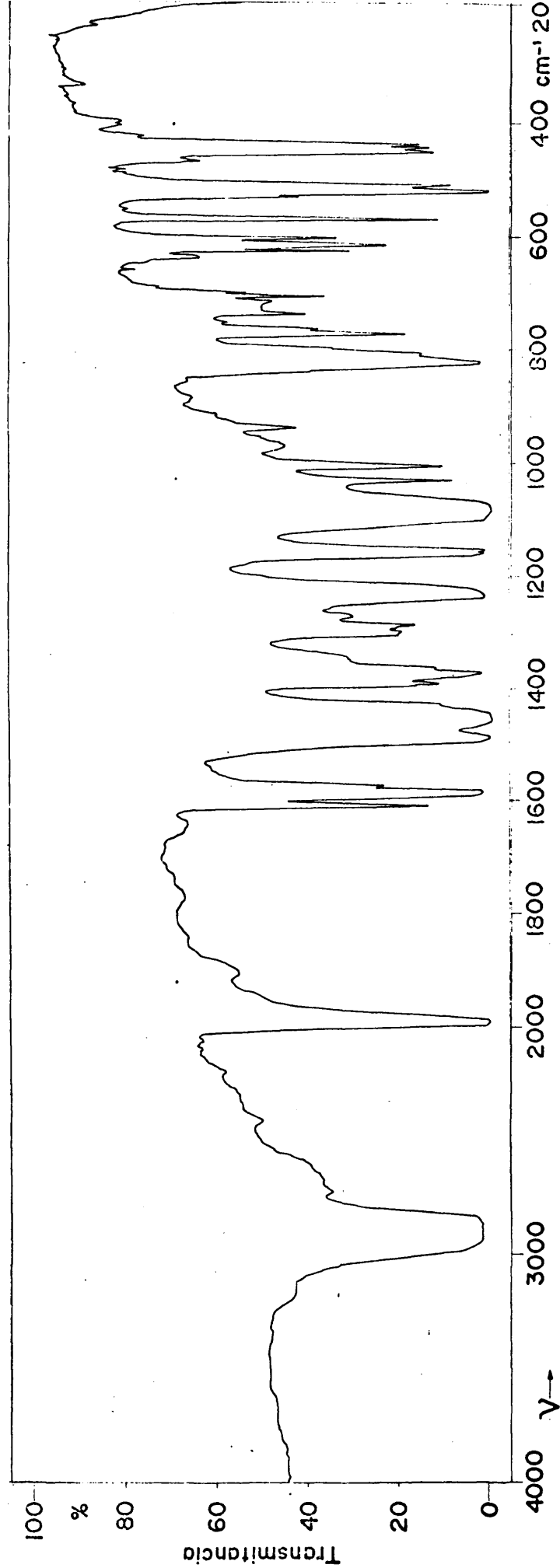


Fig. 32.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(2\text{-MeO-py})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

si3n de nujol en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra una 3nica banda a 1990  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibraci3n de tensi3n  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, asi como bandas que se asignan a los ligandos 2-metoxipiridina y tri(4-fluorofenil)fosfina coordinados. Asi mismo pueden observarse bandas que son caracter3sticas del an3n perclorato libre.

Los resultados del an3lisis elemental de carbono, hidr3geno y nitr3geno son concordantes con la formulaci3n propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	54,30	3,81	1,42
Calculado	53,14	3,08	1,44

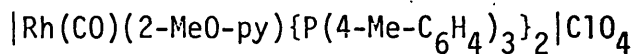
El producto aislado, de color amarillo, funde con descomposici3n en el intervalo 215-217°C.

El valor de la conductividad medida en una disoluci3n del producto en acetona, es el esperado para electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,61 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad espec3fica	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	121	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

COMPUESTO XXIII

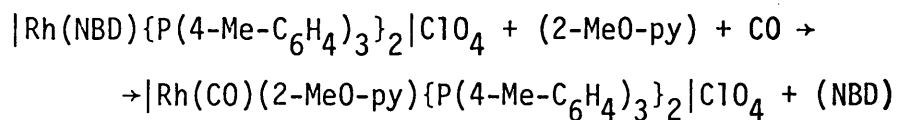
PERCLORATO DE CARBONIL 2-METOXIPIRIDINA BIS{TRI(4-METILFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)



Sobre una disolución de 38 mg (0,042 mmol) de perclorato de norbornadieno bis{tri(4-metilfenil)fosfina} rodio(I), se adicionan 2 c.c. de 2-metoxipiridina y posteriormente se borbotea monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambiente durante diez minutos.

La reacción que tiene lugar es instantánea, como lo demuestra el rápido cambio de color de la disolución.

La reacción se puede formular como:



El producto aislado de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 216-220°C.

En el espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 33) tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una única banda a 1990  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas que se asignan a los ligandos 2-metoxipiridina y tri(4-metilfenil)fosfina coordinados. También se observan bandas características del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	61,72	5,29	2,14
Calculado	62,09	5,17	1,47

El valor de la conductividad medida en una disolución del producto en acetona, es el que corresponde a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,40 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	116	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

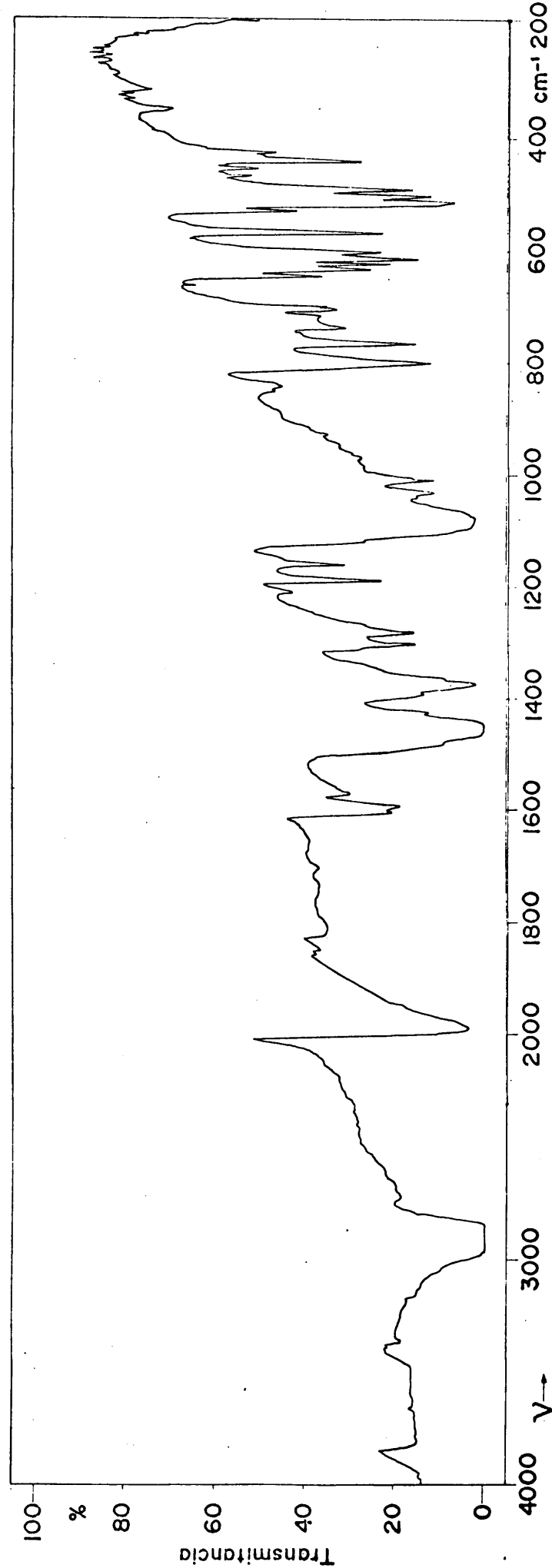
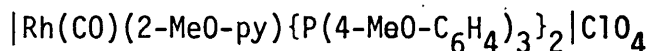


Fig. 33.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(2\text{-MeO-py})\{\text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXIV

PERCLORATO DE CARBONIL 2-METOXIPIRIDINA BIS{TRI(4-METOXIFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)

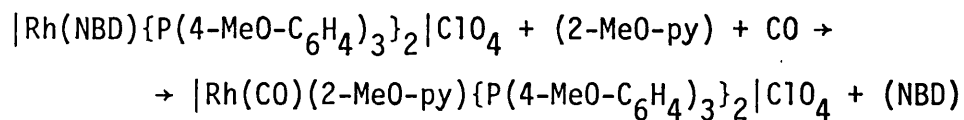


Sobre una disolución de 36 mg (0,036 mmol) de perclorato de norbor  
nadieno bis{tri(4-metoxifenil)fosfina} rodio(I), en diclorometano,  
se adicionan 2 c.c. de 2-metoxipiridina y posteriormente se borbo-  
tea monóxido de carbono a presión atmosférica y temperatura ambien  
te durante diez minutos.

La reacción que se produce es instantánea, como lo demuestra el rá  
pido cambio de color de la disolución.

Por adición de eter etílico precipita un sólido que se aísla por -  
filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El producto aislado, de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 205-207°C.

En el espectro infrarrojo de la muestra (Fig 34), tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar una única banda a 1980  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas que se atribuyen a los ligandos 2-metoxipiridina y tri(4-metoxifenil)fosfina coordinados. También aparecen bandas características del anión -perclorato libre.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno no son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	55,70	4,76	1,29
Calculado	56,70	4,72	1,35

El valor de la conductividad medida sobre una disolución de un producto en acetona, es el esperado para electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,40 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	134	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$



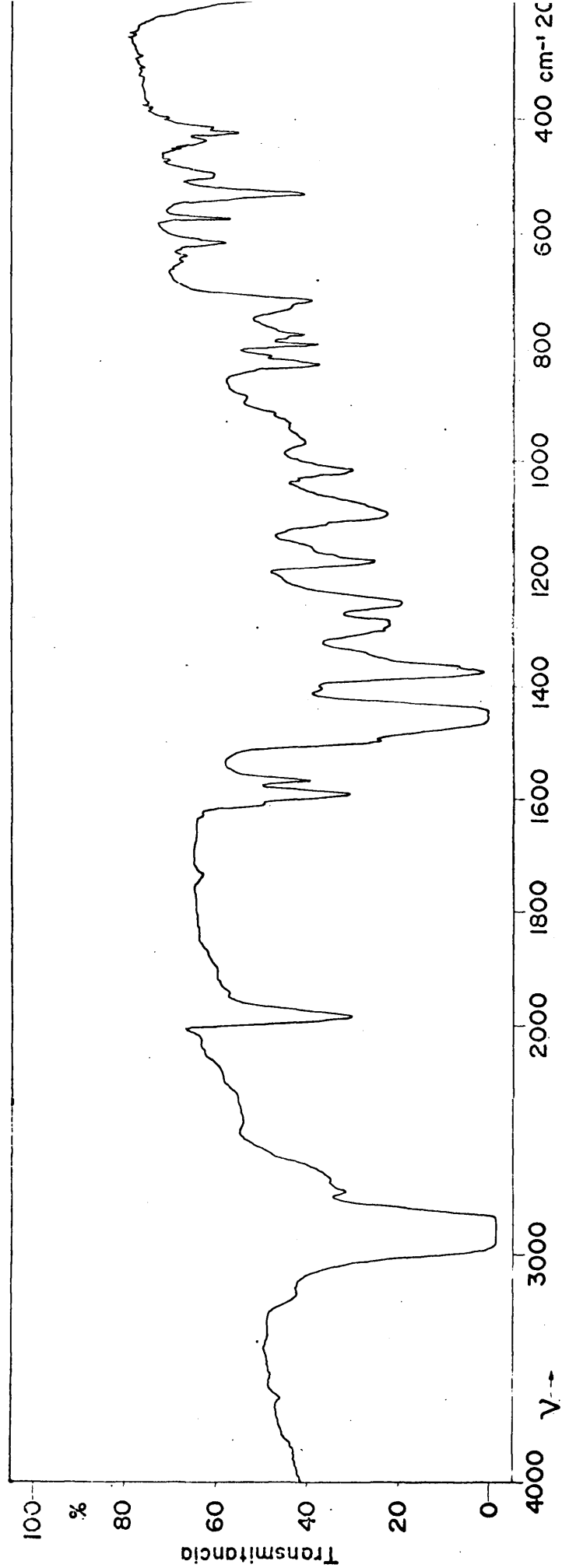
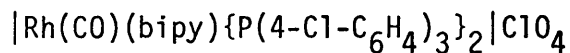


Fig. 34.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(2\text{-MeO-py})\{\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXV

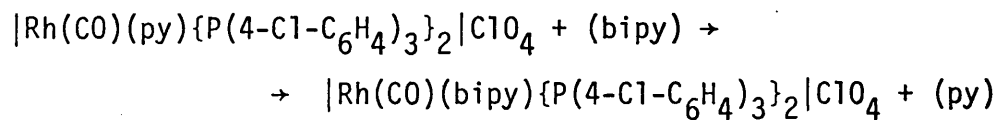
PERCLORATO DE CARBONIL (2,2'-BIPIRIDINA) BIS{TRI(4-CLOROFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)



Sobre una disolución de 35 mg (0,043 mmol) de perclorato de carbonil piridina bis{tri(4-clorofenil)fosfina} rodio(I), se adiciona un exceso de 2,2' -bipiridina. La disolución se mantiene en agitación durante diez minutos.

Posteriormente se adiciona eter etílico hasta que precipita un sólido que se filtra, se lava repetidamente con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado de color amarillo anaranjado, funde con descomposición en el intervalo 208-210°C.

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 35), tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra una única banda en la región de  $2000\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas que se asignan a los ligandos 2,2'-bipiridina y tri(4-clorofenil)fosfina coordinados.

Igualmente pueden observarse bandas características del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	49,68	3,04	2,68
Calculado	50,49	2,86	2,50

El valor de la medida de la conductividad medida sobre una disolución del producto en acetona, es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,80 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	128	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

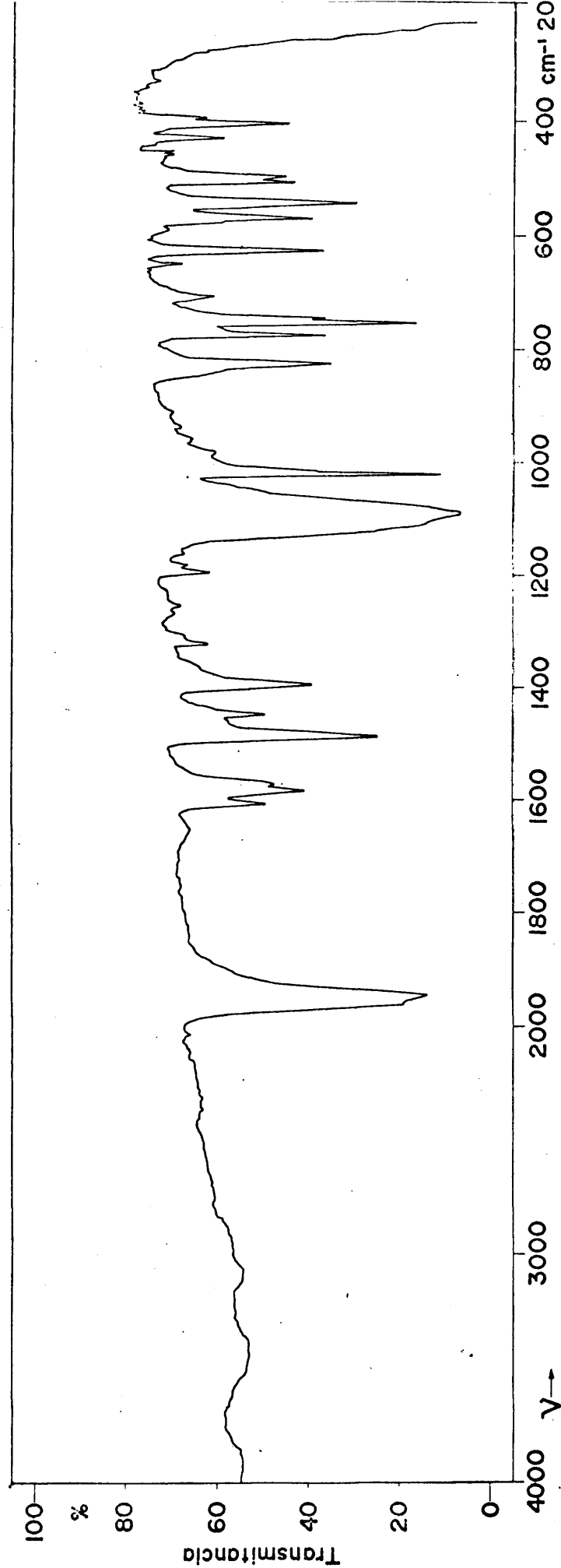
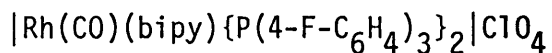


Fig. 35.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bipy})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}_2][\text{ClO}_4]$

COMPUESTO XXVI

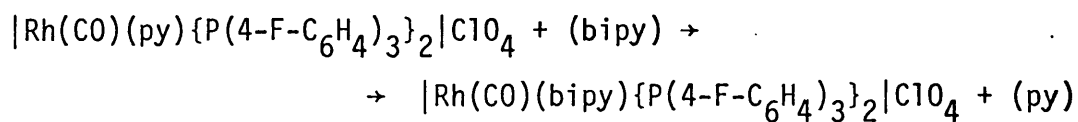
PERCLORATO DE CARBONIL (2,2'-BIPIRIDINA) BIS{TRI(4-FLUOROFENIL)FOSFINA} RODIO(I)



Se prepara una disolución de 40 mg (0,042 mmol) de perclorato de carbonil piridina bis{tri(4-fluorofenil)fosfina} - en diclorometano y sobre ella se adiciona un exceso de 2,2'-bipiridina.

La disolución se mantiene en agitación y pasados unos minutos precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado, de color amarillo anaranjado, funde - con descomposición en el intervalo 192-194°C.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con los calculados teóricamente.

	%C	%H	%N
Encontrado	54,92	3,20	2,75
Calculado	55,40	3,12	2,75

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 36), tomado en dispersión de nujol en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra una única banda en la región de  $2000\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas características de los ligandos 2,2'-bipiridina y tri(4-fluorofenil)fosfina coordinados. Igualmente pueden observarse bandas características del ión perclorato libre.

La medida de conductividad realizada en una disolución del compuesto en acetona, presenta un valor que es el esperado para electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,20 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	140	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

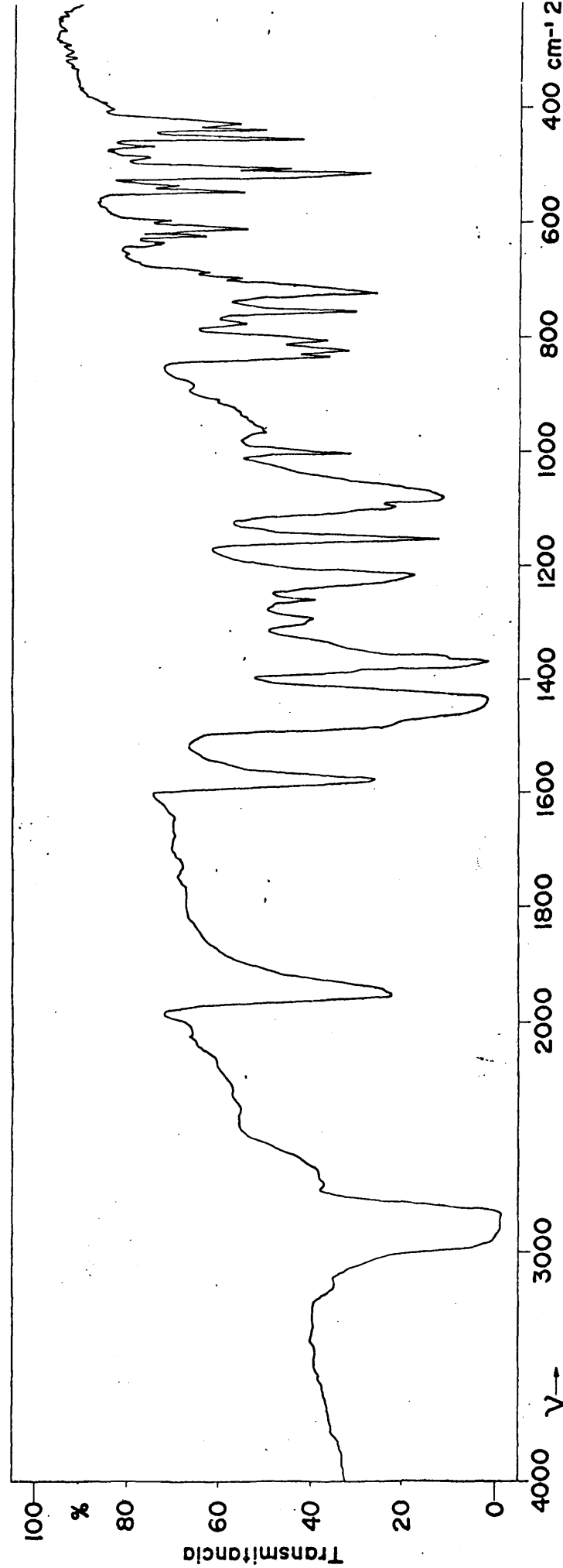
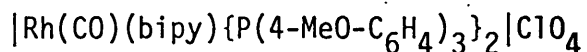


Fig. 36.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bipy})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]_2[\text{ClO}_4]$

COMPUESTO XXVII

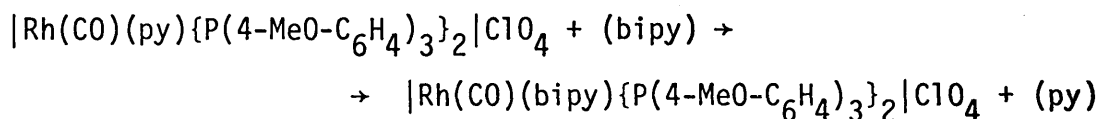
PERCLORATO DE CARBONIL (2,2'-BIPIRIDINA) BIS{TRI(4-METOXIFENIL)  
FOSFINA}RODIO(I)



Sobre una disolución de 30 mg (0,029 mmol) de perclorato de carbonil piridina bis{tri(4-metoxifenil)fosfina} rodio(I) - en diclorometano, se adiciona un exceso de 2,2'-bipiridina.

Se mantiene en agitación la disolución durante cinco minutos pasados los cuales, por adición de eter etílico, precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado de color amarillo anaranjado, funde con descomposición en el intervalo 185-190°C.



El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 37), tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra una única banda en la región de  $2000\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas características de los ligandos 2,2'-bipiridina y tri(4-metoxifenil)fosfina coordinados. En la zona de 1100 a  $600\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas características del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están en concordancia con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	58,43	4,75	2,72
Calculado	58,34	4,58	2,51

La medida de la conductividad realizada sobre una disolución del producto en acetona, presenta un valor característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,10 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	137	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

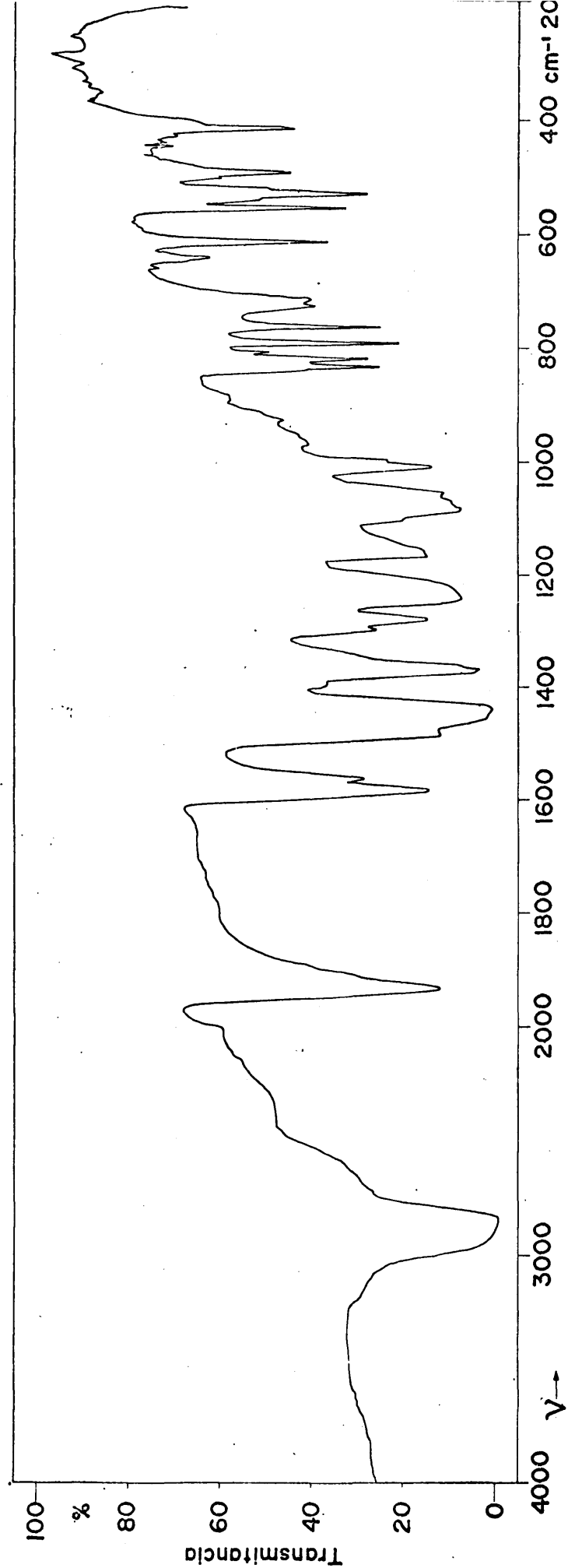
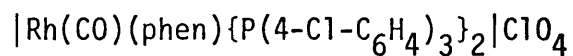


Fig. 37.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bipy})\{\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXVIII

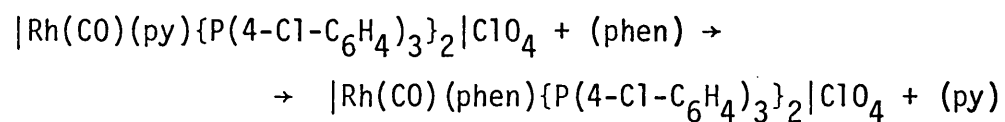
PERCLORATO DE CARBONIL FENANTROLINA BIS{TRI(4-CLOROFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)



Se prepara una disolución de 50 mg (0,048 mmol) de perclorato de carbonil piridina bis{tri(4-clorofenil)fosfina}rodio (I) en diclorometano, se adiciona un exceso de fenantrolina.

Se mantiene la disolución en agitación y al cabo de unos minutos precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con etanol y eter etílico, y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado es de color amarillo anaranjado y funde con descomposición en el intervalo 159-160°C.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con los calculados teóricamente.

	%C	%H	%N
Encontrado	50,95	3,05	2,53
Calculado	51,53	2,80	2,45

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 38), tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , muestra una única banda en la región de 2000  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas características de los ligandos fenantrolina y tri-(4-clorofenil)fosfina coordinados. También pueden observarse bandas características del anión perclorato libre.

La medida de conductividad realizada en una disolución del producto en acetona, presenta un valor que es característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,90 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	137	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

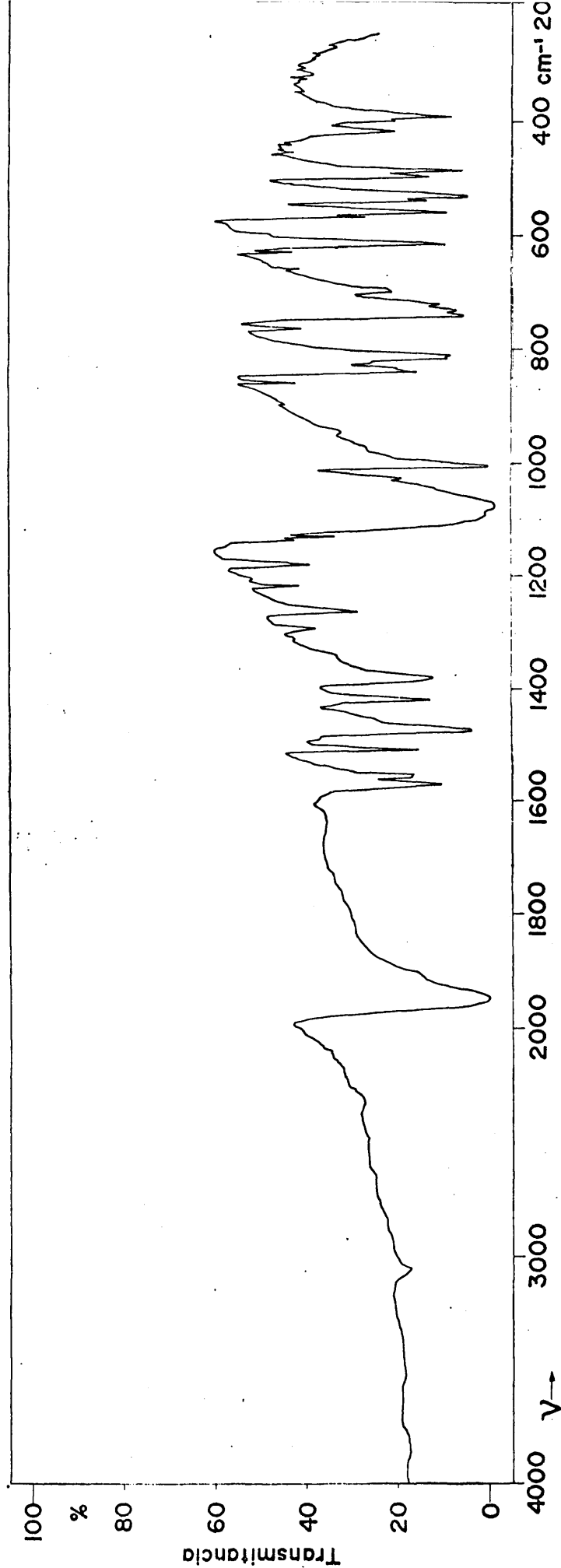
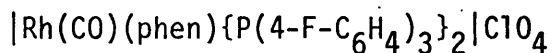


Fig. 38.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{phen})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXIX

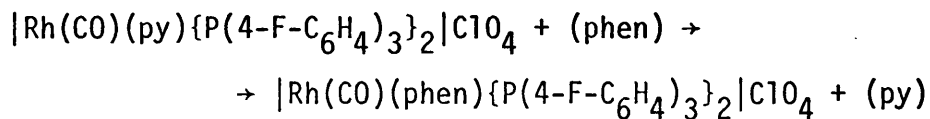
PERCLORATO DE CARBONIL FENANTROLINA BIS{TRI(4-FLUOROFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)



Sobre una disolución de 40 mg (0,042 mmol) de perclorato de carbonil piridina bis{tri(4-fluorofenil)fosfina} rodio(I), se adiciona un exceso de fenantrolina.

La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos pasados los cuales, se adiciona eter etílico, lo que da lugar a la precipitación de un sólido. El precipitado se aísla por filtración, se lava con etanol y con eter etílico, y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado, es de color amarillo anaranjado y descompone a 140°C.

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 39), tomado en dispersión de nujol en la zona de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra una única banda en la región de  $2000\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas características de los ligandos fenantrolina y tri(4-fluorofenil)fosfina coordinados. También pueden observarse bandas características del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con los calculados teóricamente.

	%C	%H	%N
Encontrado	56,43	3,34	3,07
Calculado	56,42	3,07	2,68

El valor de la conductividad medida sobre una disolución del compuesto en acetona, es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,38 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	116	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

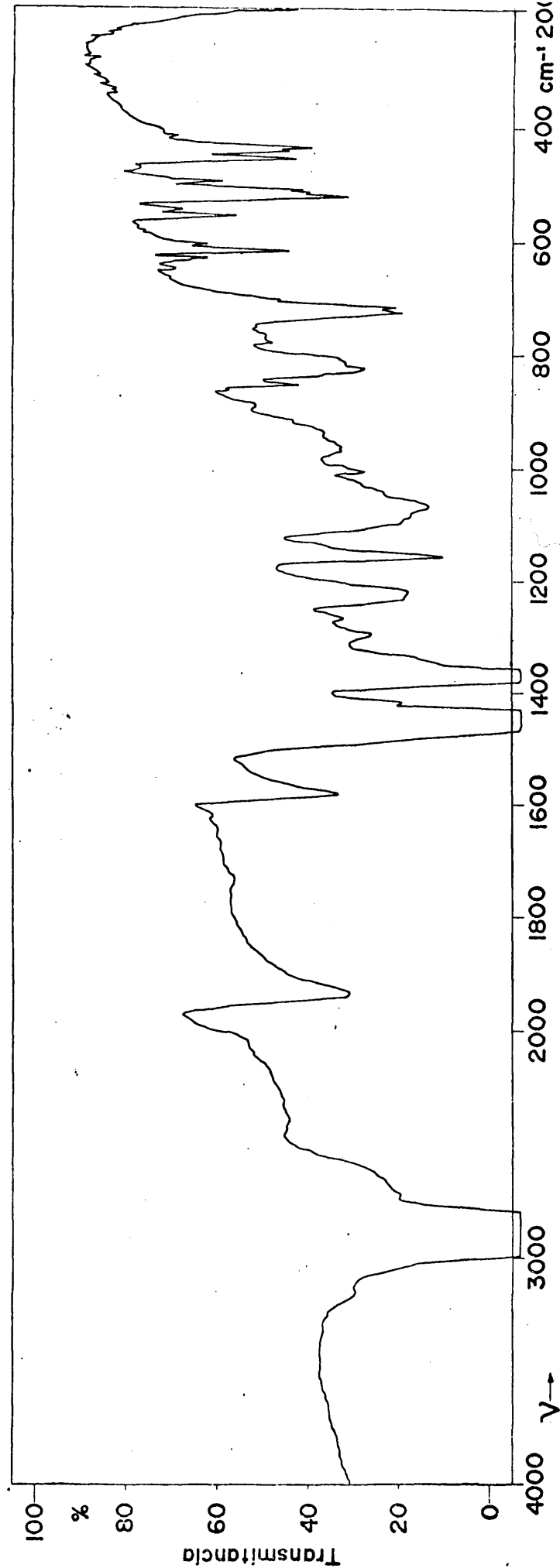
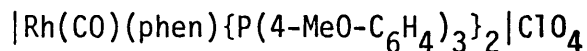


Fig. 39.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{phen})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$



COMPUESTO XXX

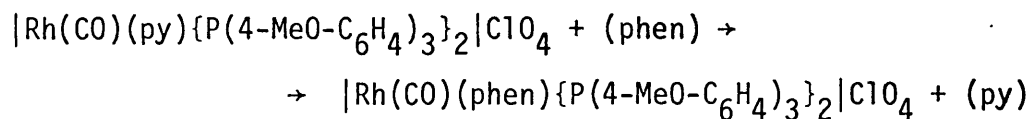
PERCLORATO DE CARBONIL FENANTROLINA BIS{TRI(4-METOXIFENIL)  
FOSFINA} RODIO(I)



Sobre una disolución de 50 mg (0,049 mmol) de perclorato de carbonil piridina bis{tri(4-metoxifenil)fosfina} rodio(I) - en diclorometano, se adiciona fenantrolina en exceso.

Se mantiene la disolución en agitación durante diez minutos, y posteriormente por adición de eter etílico precipita en sólido, que se aísla por filtración, se lava con etanol y eter etílico, y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado es de color amarillo anaranjado, y funde con descomposición en el intervalo 188-190°C.

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 40), tomado en dispersión de nujol en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$ , muestra una única banda en la región de  $2000\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del grupo carbonilo, así como bandas características de los ligandos fenantrolina y tri(4-metoxifenil)fosfina coordinados. También se pueden observar bandas características del anión perclorato libre.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	59,66	4,72	2,72
Calculado	59,24	4,48	2,51

La medida de conductividad realizada sobre una disolución del producto en acetona presenta un valor característico de electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,30 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	132	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

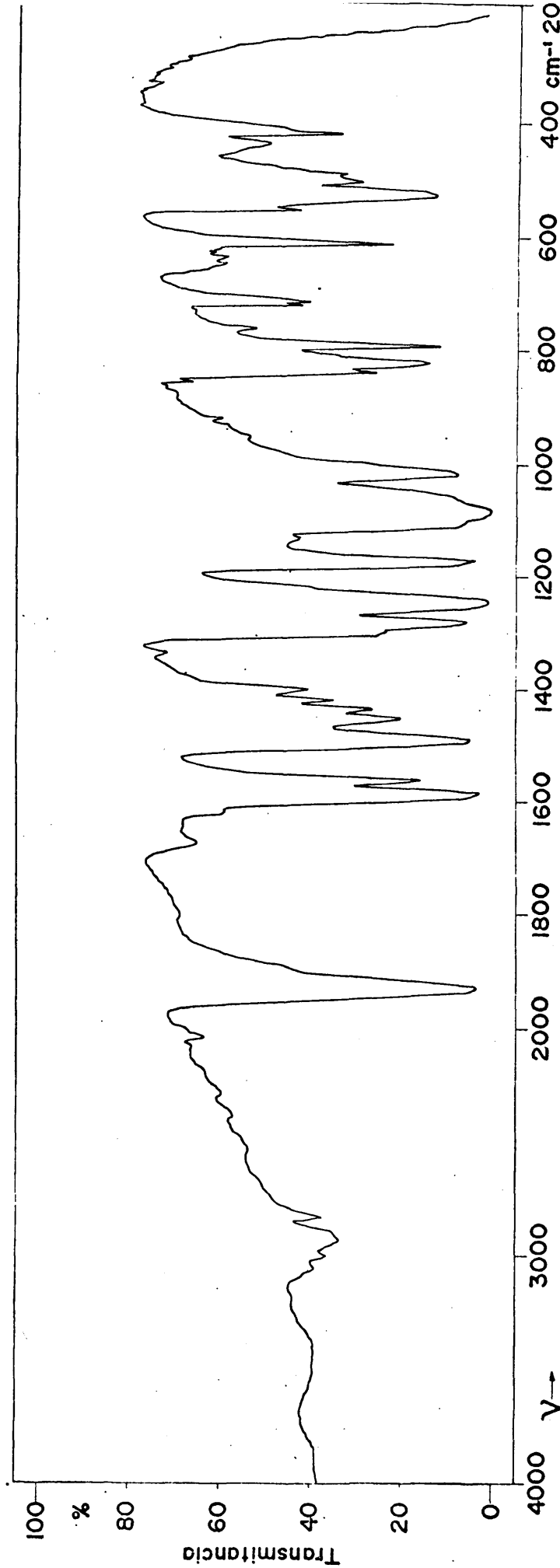
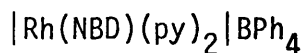


Fig. 40.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{phen})\{\text{P}(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$

COMPUESTO XXXI

## TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(PIRIDINA) RODIO(I)



Sobre una suspensión de 50 mg (0,12 mmol) de bis(norbornadieno) di-μ-cloro dirodio(I) en 5 c.c. de metanol, se adicionan 150 mg (1,98 mmol) de piridina. La disolución del producto dímero se produce de forma inmediata.

La mezcla se mantiene en agitación durante cinco minutos, al cabo de los cuales, se añaden 85 mg (0,24 mmol) de la sal del anión precipitante, tetrafenilborato sódico, disuelta en metanol.

Inmediatamente aparece un precipitado que se filtra, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto obtenido de color amarillo, es estable al aire y funde con descomposición en el intervalo 130-134°C. El rendimiento de la reacción es del 90%..

El espectro infrarrojo del producto, (Fig 41), tomado en pastilla de KBr, en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión tetrafenilborato libre, y bandas correspondientes a los ligandos norbornadieno y piridina coordinados.

Los valores del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	73,23	5,70	4,18
Calculado	73,62	6,03	3,97

La medida de conductividad tomada sobre una disolución del producto en acetona presenta el siguiente valor.

Molaridad	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	31	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

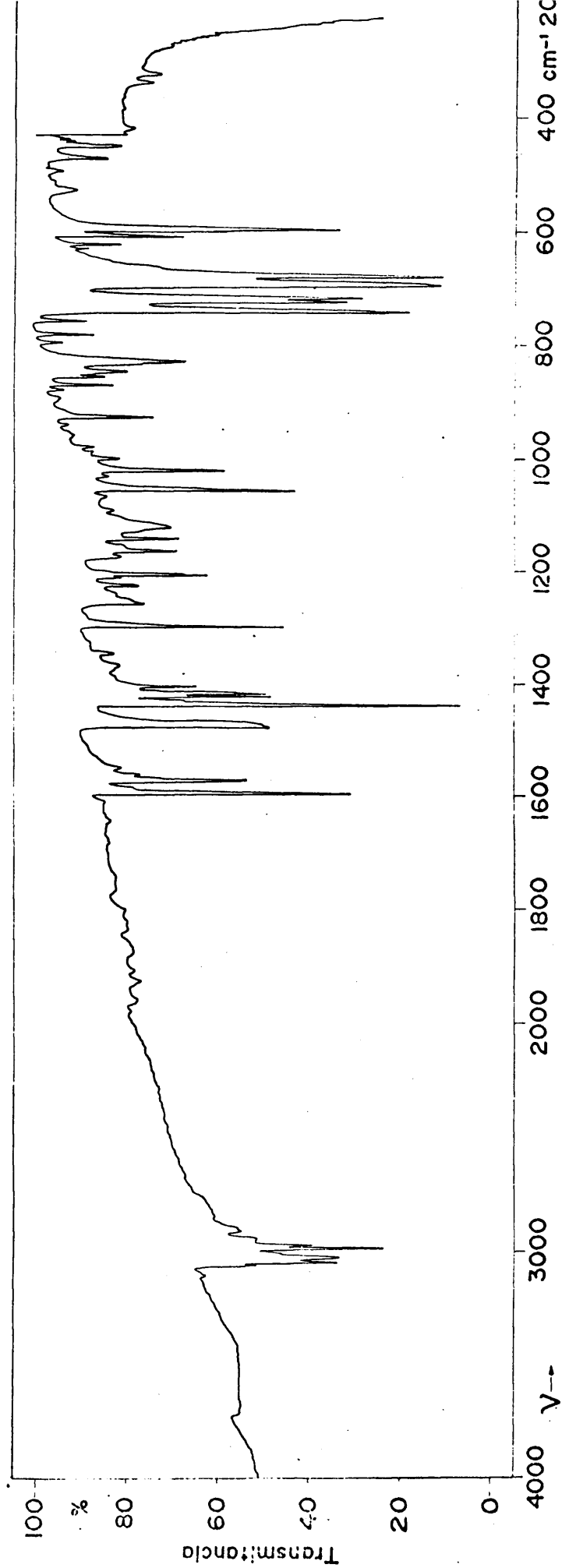
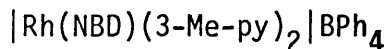


Fig. 41.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{py})_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXII

TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(3-METILPIRIDINA) RODIO(I)

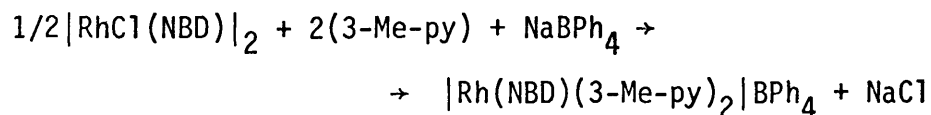


Sobre una suspensión de 64 mg (0,13 mmol) de bis(norbornadieno)-di-μ-cloro dirrodio (I) en 3 c.c. de metanol se adiciona 180 mg (1,93 mmol) de 3-metilpiridina.

La disolución del producto diluido es inmediata y pasados cinco minutos, durante los cuales se mantiene la mezcla en agitación, se añaden 88 mg (0,26 mmol) de tetrafenilborato sódico disueltos en metanol.

Aparece inmediatamente un precipitado que se filtra, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El producto obtenido, de color amarillo es estable al aire funde con descomposición en el intervalo 116-118°C y se obtiene con un rendimiento del 78%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 42) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  presenta las bandas características del anión tetrafenilborato no coordinado, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 3-metilpiridina coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno confirman la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	74,90	6,34	3,73
Calculado	73,71	6,04	4,00

La medida de la conductividad se ha realizado sobre una disolución del producto en acetona.

Molaridad	$1,92 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$4,73 \cdot 10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	24	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$



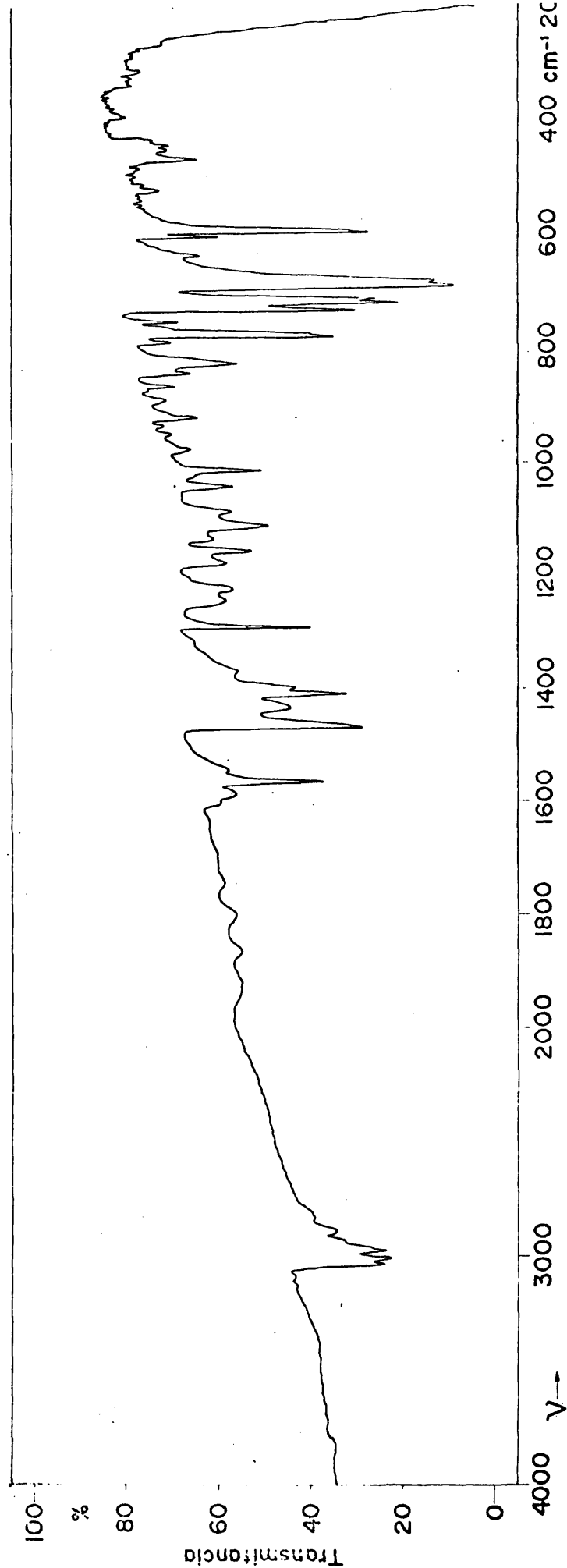
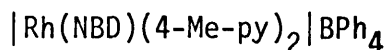


Fig. 42.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(3\text{-Me-py})_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXIII

## TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(4-METILPIRIDINA) RODIO(I)

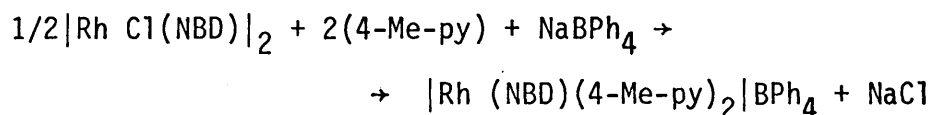


Se suspenden 64 mg (0,13 mmol) de bis(norbornadieno) di-μ-clorodiridio (I) en 3 c.c. de metanol y con agitación se adicionan - 180 mg (1,93 mmol) de 4-metilpiridina. Se produce la disolución inmediata del producto dímero.

La mezcla se mantiene en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales se añade 84 mg (0,26 mmol) de tetrafenilborato sódico disueltos en 1 c.c. de metanol.

Inmediatamente precipita un sólido que se aísla por filtración, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



La reacción transcurre con un rendimiento del 88%. El producto aislado es de color amarillo y funde con descomposición en el intervalo 132-134°C.

El espectro infrarrojo del producto (Fig 43), tomado en pastilla - de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 4-metilpiridina coordinados.

Los resultados del análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno, están en concordancia con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	74,79	6,24	3,93
Calculado	73,72	6,04	4,00

La medida de la conductividad se ha realizado sobre una disolución del producto en acetona.

Molaridad	1,02 $10^{-4}$	
Conductividad específica	4,34 $10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	42	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

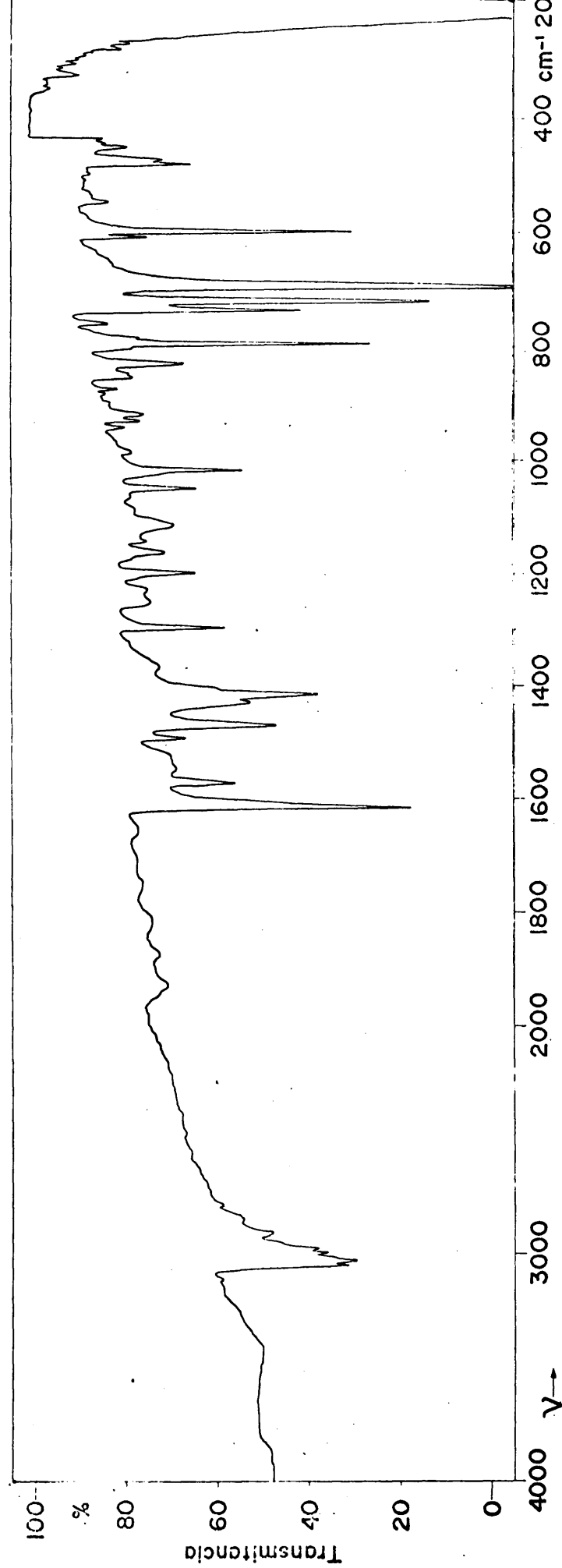
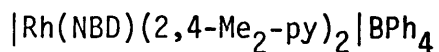


Fig. 43.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Me-py})_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXIV

TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(2,4-DIMETILPIRIDINA)  
 RODIO(I)

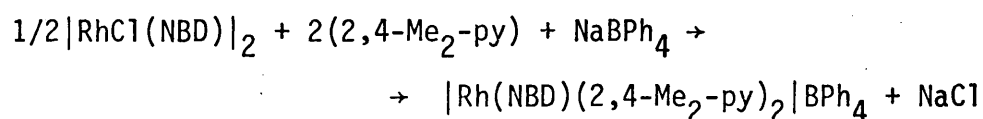


Sobre una suspensión de 30 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno) di-μ-cloro dirodio (I) en 3 c.c. de metanol se adicionan 186 mg (1,74 mmol) de 2,4-dimetilpiridina. La reacción que tiene lugar se produce de forma inmediata como lo demuestra la disolución instantánea del producto dímero.

La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos, y sobre ella se adicionan 45 mg (0,13 mmol) de tetrafenilborato sódico.

Inmediatamente precipita un sólido que se filtra con rapidez, se lava dos veces con una mezcla (1:1) metanol/agua, con éter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto obtenido con un rendimiento del 67%, es de color amarillo y funde con descomposición en el intervalo 121-123°C.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 44), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , muestra bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 2,4-dimetilpiridina coordinados.

Los valores del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, están de acuerdo con los calculados teóricamente.

	%C	%H	%N
Encontrado	75,34	6,10	3,68
Calculado	74,18	6,36	3,84

Los datos de conductividad obtenidos sobre una disolución del producto en acetona son los siguientes:

Molaridad	$1,01 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	35	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Sin embargo, una ligera modificación en las condiciones experimentales puede modificar el producto final. Así cuando sobre la suspensión de 30 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno).- -

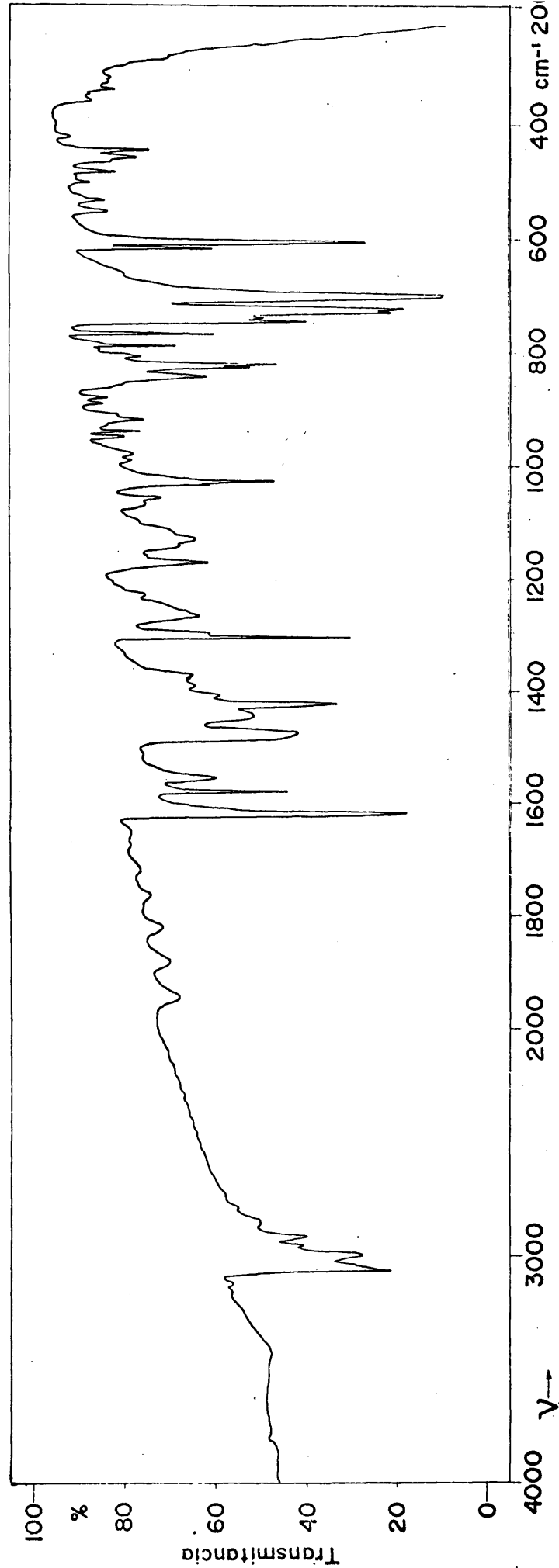


Fig. 44.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,4\text{-Me}_2\text{-py})_2]\text{BPh}_4$

di- $\mu$ -cloro dirodio en metanol se adicionan la cantidad estequiométrica 27,8 mg (0,26 mmol) de 2,4-dimetilpiridina se produce la disolución del producto dímero.

Esta disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales se adiciona un exceso de tetrafenilborato sódico 60 mg (0,16 mmol) y se mantiene la agitación durante diez minutos mas. Se observa que precipita un sólido blanco, que se filtra, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, eter etílico y se seca al aire.

El producto aislado empieza a descomponerse a la temperatura - 130-132°C.

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno conduce a los siguientes resultados:

	%C	%H	%N
Encontrado	73,41	5,82	--

El espectro infrarrojo del producto, (Fig 45), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , muestra bandas características del grupo tetrafenilborato coordinado al metal, así como del ligando norbornadieno también coordinado. Es de resalta



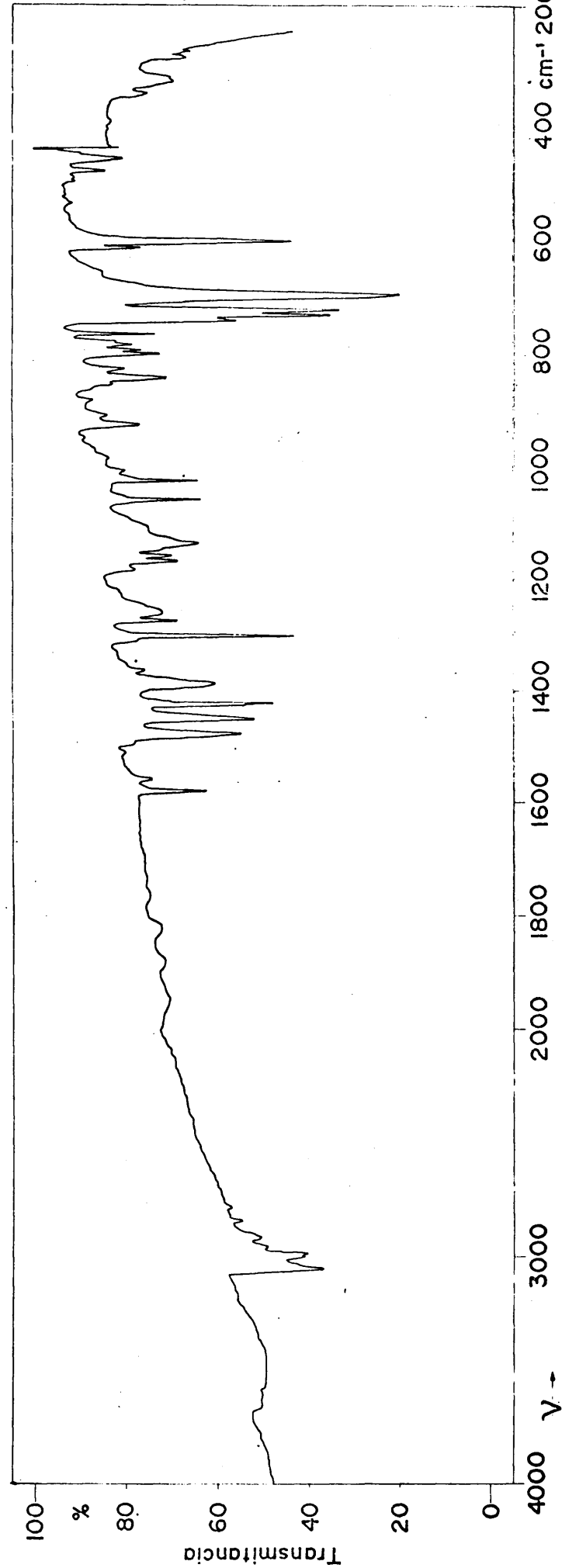
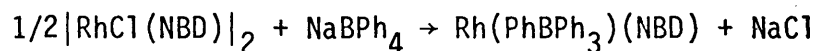


Fig. 45.- Espectro IR de  $\text{Rh}(\text{PhBPh}_3)_3(\text{NBD})$

tar la ausencia de bandas correspondientes al ligando 2,4-dimetilpiridina.

La reacción puede formularse como:



El valor de la conductividad medida en una disolución del producto en acetona es concordante con esta formulación.

Molaridad	1,55 $10^{-4}$	
Conductividad específica	1,80 $10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	11	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

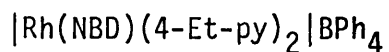
En una tercera experiencia, cuando se utilizan 30 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio(I), y sobre la suspensión de este en metanol se adicionan 200 mg (1,86 mmol) de 2,4-dimetilpiridina, se produce igualmente la disolución del producto dímico.

Sobre esta disolución se añaden 45 mg(0,13 mmol) de tetrafenilborato sódico y tras diez minutos de agitación se filtra el precipitado amarillo que aparece.

Este sólido puede identificarse por espectroscopía infrarroja como una mezcla del complejo catiónico y del compuesto areno.

COMPUESTO XXXV

TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(4-ETILPIRIDINA) RODIO(I)

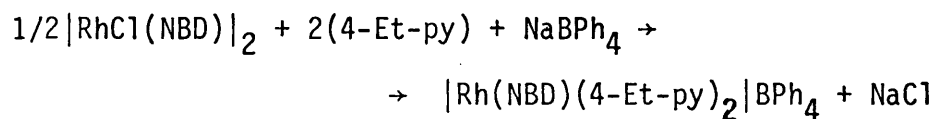


Se suspenden 28 mg (0,06 mmol), de bis(norbornadieno) di-μ-cloro dirodio(I) en 5 c.c. de metanol, y sobre dicha suspensión se adiciona el ligando 4-etilpiridina en exceso.

Se disuelve instantáneamente el dímero, y se deja en agitación la disolución durante cinco minutos, pasados los cuales, se añade la cantidad estequiométrica de tetrafenilborato sódico, 42 mg (0,12 mmol) disuelto en metanol.

Aparece inmediatamente un precipitado amarillo que se filtra, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, con eter etílico y se seca al aire.

La reacción se puede formular como:



El producto aislado es estable al aire, funde con descomposición en el intervalo 112-114°C y se obtiene con un rendimiento del 60%.

En el espectro infrarrojo del producto, (Fig 46), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , se pueden observar las bandas correspondientes al anión tetrafenilborato sin coordinar, así como bandas que se asignan a los ligandos norbornadieno y 4-etilpiridina coordinados.

Los valores del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, confirman la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	75,78	6,92	4,24
Calculado	74,10	6,31	3,84

La medida de conductividad se ha realizado sobre una disolución del producto en acetona.

Molaridad	$3,60 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$5,40 \cdot 10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	15	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

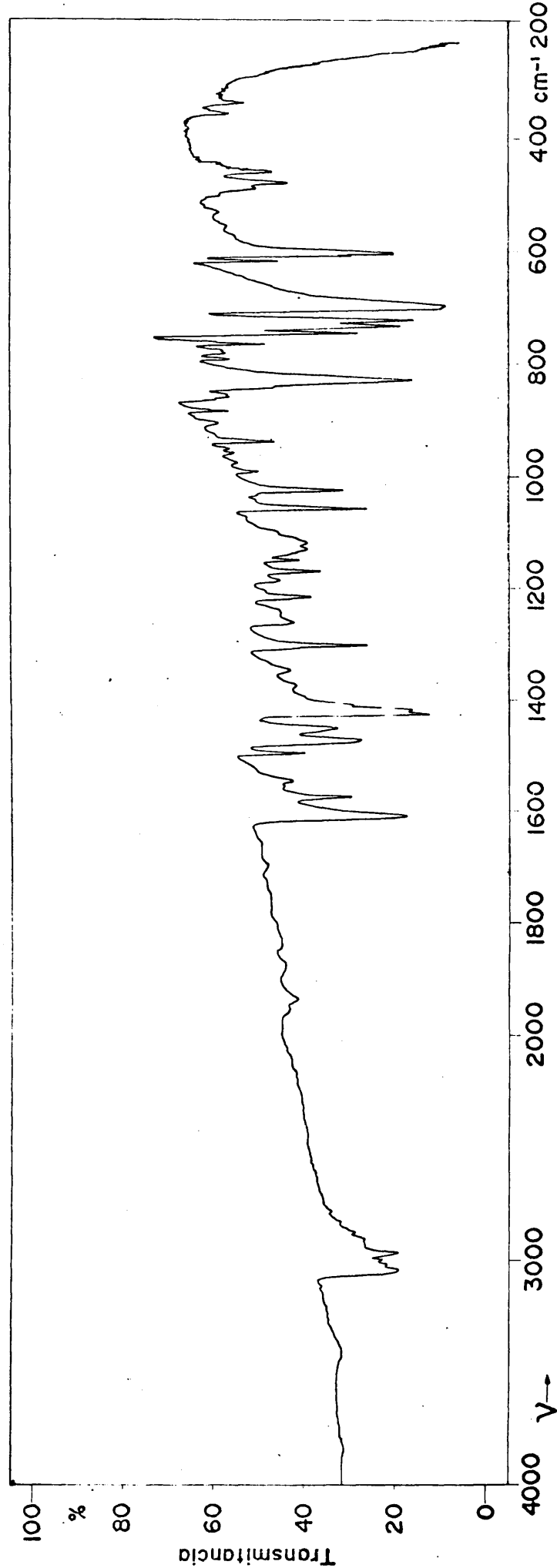
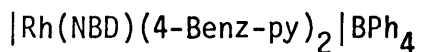


Fig. 46.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Et-py})_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXVI

TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(4-BENCILPIRIDINA)  
 RODIO(I)

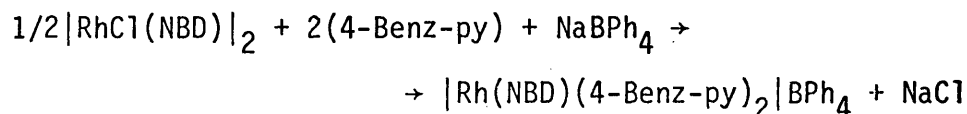


Se prepara una suspensión de 10 mg (0,021 mmol) de bis(norbornadieno) di-μ-cloro dirodio(I) en 5 c.c. de metanol, sobre la que se adicionan 60 mg (0,35 mmol) de 4-bencilpiridina lo que produce una inmediata disolución del producto dímero.

La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos, y posteriormente se adicionan 15,5 mg (0,043 mmol) de tetrafenilborato sódico disueltos en 1 c.c. de metanol.

Tiene lugar de forma inmediata la precipitación de un sólido, que se filtra lo más rápidamente posible, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El compuesto obtenido de color amarillo, funde con descomposición en el intervalo 124-126°C. El rendimiento de la reacción es del 63%.

El espectro infrarrojo del producto, (Fig 47), tomado en pastilla de KBr en la región de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  presenta bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 4-bencilpiridina coordinados.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	77,20	5,99	3,04
Calculado	77,43	5,86	3,28

La medida de conductividad se ha realizado en una disolución del producto en acetona.

Molaridad	$1,40 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	25	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$



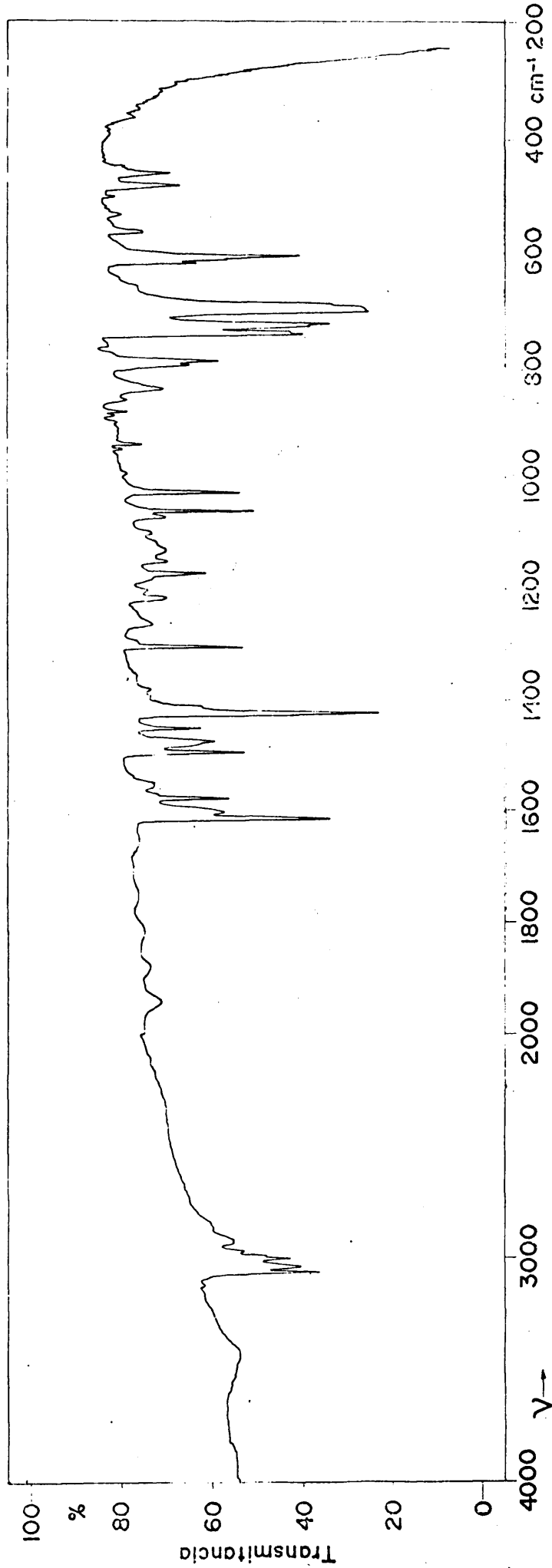
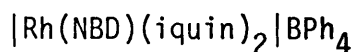


Fig. 47.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(4\text{-Benz-py})_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXVII

TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) BIS(ISOQUINOLEINA) RODIO(I)

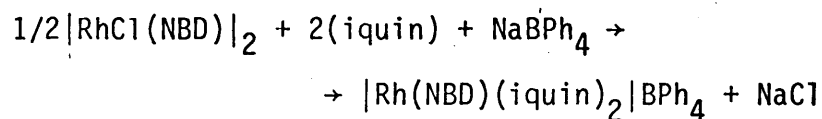


Sobre una suspensión de 40 mg (0,086 mmol) de bis(norbornadieno) di-μ-cloro dirodio(I) en 5 c.c. de metanol, se adicionan 60 mg (0,51 mmol) de isoquinoleina. Esto produce la inmediata disolución del producto dímero.

Después de mantener la disolución en agitación durante cinco minutos se adicionan 55 mg (0,16 mmol) de tetrafenilborato só dico disueltos en metanol.

Al cabo de diez minutos tiene lugar la precipitación de un sólido amarillo, que se filtra se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado funde con descomposición en el intervalo 132-135°C y se obtiene con un rendimiento del 70%.

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 48) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno e isoquinoleina coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	76,47	5,53	3,86
Calculado	76,17	5,49	3,65

La medida de conductividad se ha realizado sobre una disolución del producto en acetona.

Molaridad	1,10 $10^{-4}$	
Conductividad específica	2,12 $10^{-6}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	19	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

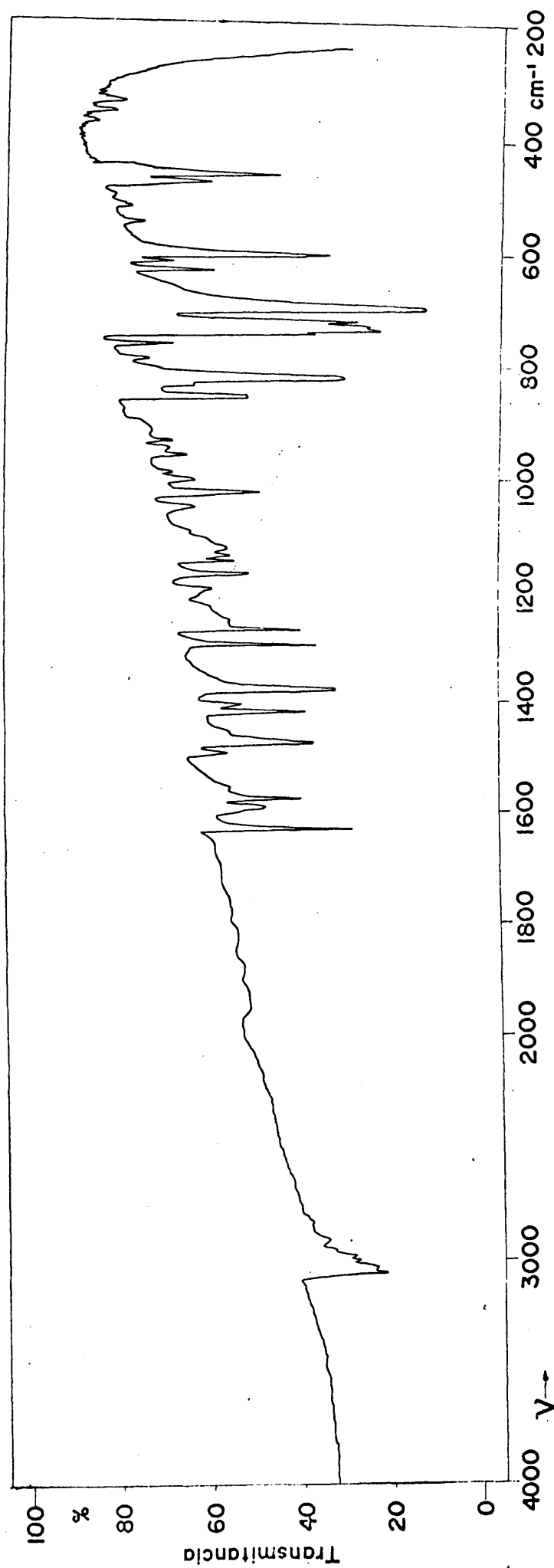
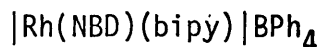


Fig. 48.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{iquin})_2]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXVIII

TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) (2,2'-BIPIRIDINA) RODIO(I)



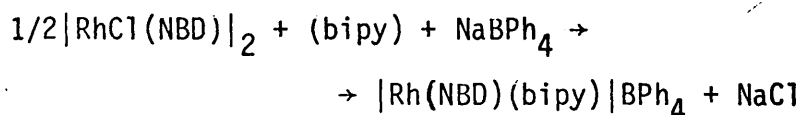
Se suspenden 41,9 mg (0,091 mmol) de bis(norbornadieno) - di- $\mu$ -cloro dirodio(I) en 5 c.c. de metanol, y sobre la - suspensión se adiciona una disolución de 38 mg (0,30 mmol) de 2,2'- bipyridina en metanol.

La reacción que tiene lugar es inmediata lo que se demuestra por la disolución instantánea del producto dímero.

La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos, y sobre ella se adicionan 60 mg (0,17 mmol) de tetrafenilborato sódico disueltos en metanol.

El precipitado que aparece inmediatamente se filtra con - rapidez, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua, con - eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto obtenido funde con descomposición en el intervalo 200-202°C. El rendimiento de la reacción es del 70%.

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 49) tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 2,2'-bipiridina.

Los valores del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con los calculados teóricamente para la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	73,71	5,69	4,45
Calculado	73,45	5,41	4,18

El valor de la medida de conductividad realizado sobre una disolución del producto en acetona es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,90 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Conductividad molar	68	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

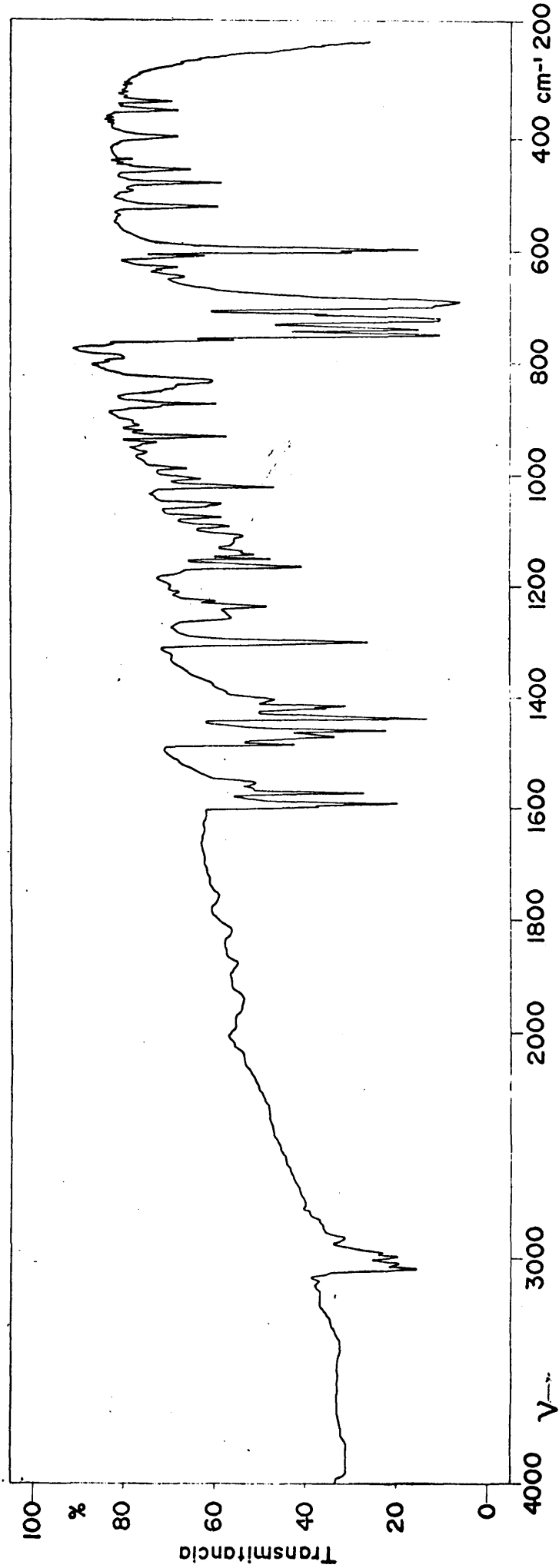
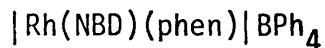


Fig. 49.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{bipy})] \text{BPh}_4$

COMPUESTO XXXIX

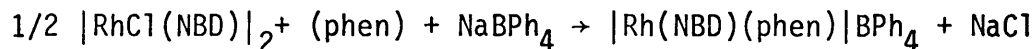
TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) (1,10-FENANTROLINA) RODIO(I)



Sobre una suspensión de 30 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio(I) en metanol, se adicionan 32 mg (0,16 mmol) de 1,10-fenantrolina disueltos en metanol. La adición del ligando produce la disolución instantánea del producto dímérico.

La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos y posteriormente se adicionan 36 mg (0,10 mmol) de tetrafenilborato sódico disueltos en metanol, lo que provoca la precipitación de un sólido que se filtra rápidamente, se lava con una mezcla (1:1) metanol-agua, con éter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto aislado funde con descomposición en el intervalo -



222-228°C, y se obtiene con un rendimiento del 70%.

El espectro infrarrojo de la muestra (Fig 50) tomado en pastilla de KBr, en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$  muestra las bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se atribuyen a los ligandos norbornadieno y 1,10-fenantrolina coordinado.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno confirman la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	74,35	5,35	3,96
Calculado	74,36	5,22	4,03

El valor de la medida de conductividad realizado sobre una disolución del producto en acetona, corresponde a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$1,80 \cdot 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	74	$\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

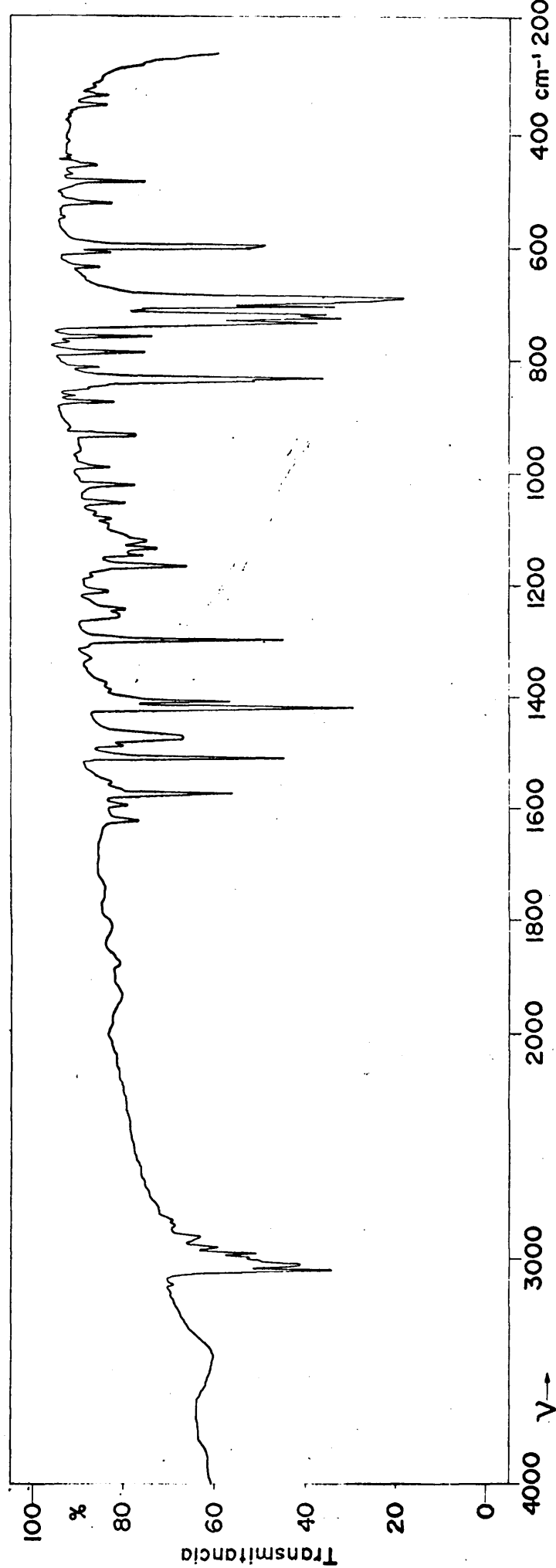
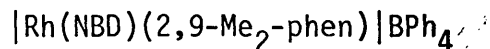


Fig. 50.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{phen})]\text{BPh}_4$

COMPUESTO XL

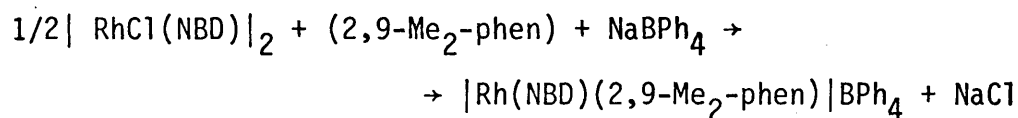
TETRAFENILBORATO DE (NORBORNADIENO) 2,9-DIMETILFENANTROLINA  
 RODIO(I)



Se suspenden 30 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno) di-μ-cloro dirodio(I) en metanol, y sobre dicha suspensión se añaden 34 mg (0,16 mmol) de 2,9-dimetilfenantrolina. La adición del ligando produce la disolución del producto dímero.

La disolución se mantiene en agitación durante cinco minutos, pasados los cuales se adicionan 36 mg (0,10 mmol) de tetrafenilborato sódico en metanol, y precipita un sólido que se filtra rápidamente se lava con una mezcla (1:1) metanol-agua, con eter etílico y se seca al aire.

La reacción puede formularse como:



El producto que se obtiene con un rendimiento del 65%, funde - con descomposición en el intervalo 192-198°C

El espectro infrarrojo del producto aislado, (Fig 51), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a  $200\text{ cm}^{-1}$  muestra bandas características del anión tetrafenilborato libre, así como bandas que se asignan a los ligandos norbornadieno y 2,9-dimetilfenantrolina coordinados.

Los resultados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno son concordantes con la formulación propuesta.

	%C	%H	%N
Encontrado	76,07	5,26	5,29
Calculado	76,12	5,55	6,02

El valor de la medida de conductividad realizada en una disolución del producto en acetona, es el correspondiente a electrolitos uni-univalentes.

Molaridad	$2,00\ 10^{-4}$	
Conductividad específica	$1,57\ 10^{-5}$	$\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$
Conductividad molar	77	$\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$

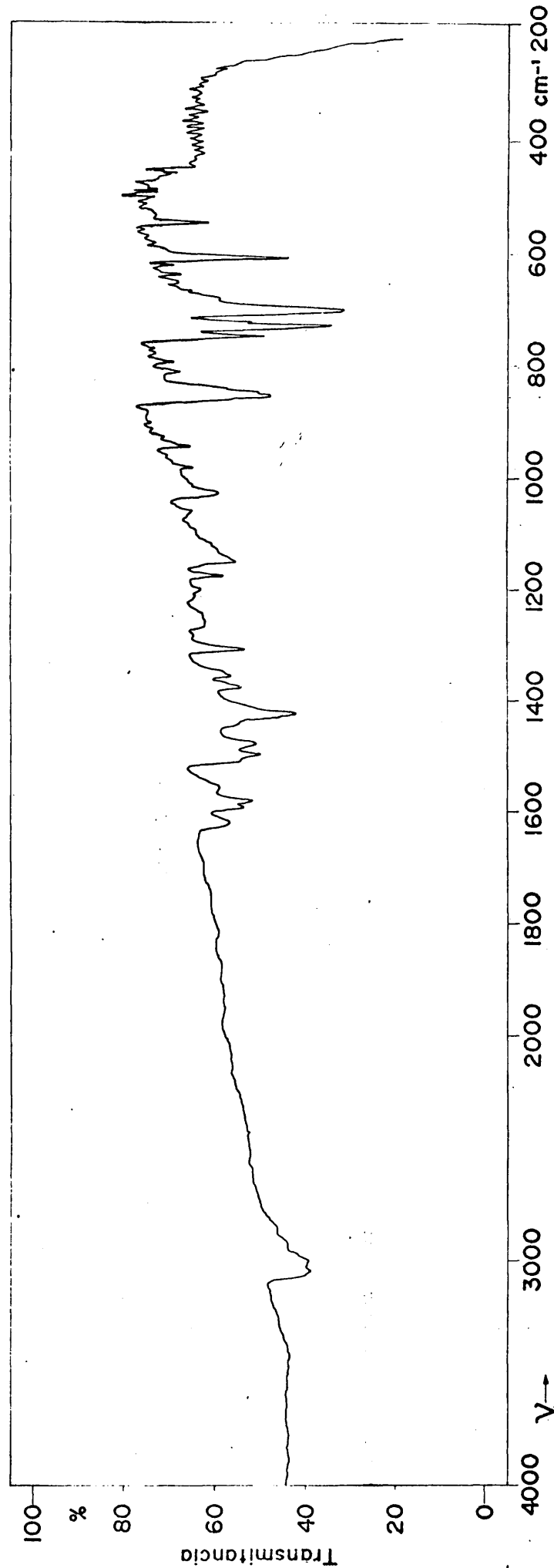


Fig. 51.- Espectro IR de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})]\text{BPh}_4$

### REACCIONES QUE CONDUCE A LA FORMACION DEL ARENO COMPLEJO.

El método que se utiliza en la obtención de los compuestos catiónicos XXXI-XL, no conduce a la formación de las correspondientes especies iónicas cuando los ligandos utilizados son 2-metilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 3,4-dimetilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2-etilpiridina, 2-metoxipiridina y quinoleína, constituyendo la 2,4-dimetilpiridina un caso especial.

Estos ligandos presentan tres formas de comportamiento bien diferenciada. El ligando 2,4-dimetilpiridina que da lugar al complejo catiónico ya descrito, al areno complejo y a una mezcla de ambos. Los ligandos 2-metilpiridina, 2-metoxipiridina y 3,4-dimetilpiridina que conducen al arenocomplejo y a una mezcla entre el mismo y el complejo catiónico y los ligandos 2-etilpiridina, 3,5-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 2-bencilpiridina y quinoleína que bajo cualquier condición experimental conducen al areno complejo.

Como ejemplo de este último tipo de reacción se comenta el proceso para el ligando 2-etilpiridina.

En un ensayo típico se prepara una suspensión de 38,7 mg (0,084 mmol) de bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio(I) en metanol a

a la que se adicionan 36,00 mg (0,336 mmol) de 2-etilpiridina con agitación constante lo que provoca la inmediata disolución del producto dímero. Se mantiene la agitación durante diez minutos y por adición de 57,4 mg (0,167 mmol) de tetrafenilborato sódico disuelto en metanol precipita un sólido blanco que se aísla por filtración.

El producto obtenido se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua y con eter etílico, y se seca al aire.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno, de la muestra, - está de acuerdo con el calculado teóricamente para el arenocomplejo.

	%C	%H
Encontrado	72,97	5,40
Calculado	72,47	5,44

El espectro infrarrojo de la muestra, (Fig 45), tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ , muestra bandas características del anión tetrafenilborato y del norbornadieno coordinados al metal.

Los análisis de carbono e hidrógeno para el producto obtenido - en todos los demás ligandos que presentan este comportamiento - coinciden con los del areno complejo y sus espectros infrarrojos tomados en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  -

coinciden con el de la figura 45.

Para el caso de los ligandos que conducen al areno complejo y a una mezcla entre este y el complejo catiónico se describe la experiencia para el ligando 2-metilpiridina.

Cuando sobre 30,1 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio(I) suspendidos en metanol se adicionan 24,2 mg (0,260 mmol) de 2-metilpiridina se disuelven instantáneamente el dímero. Después de cinco minutos de agitación, se adicionan a la disolución 44,9 mg (0,131 mmol) de tetrafenilborato sódico disueltos en metanol y se continúa la agitación durante diez minutos mas.

El sólido blanco que precipita se filtra, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua y con eter etílico, y se seca al aire.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno coincide con el del areno complejo y el espectro infrarrojo de la muestra tomado en pastilla de KBr en la zona de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  es el mismo que el de la figura 45.

En un segundo ensayo se suspenden 30,0 mg (0,065 mmol) de bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio(I) en metanol y sobre la suspensión se adicionan 188,0 mg (2,019 mmol) de 2-metilpi



ridina. El compuesto dímero se disuelve instantaneamente y se mantiene la disolución en agitación durante cinco minutos, al cabo de los cuales se adicionan 45,0 mg (0,132 mmol) de tetrafenilborato sódico.

El sólido amarillo se filtra inmediatamente, se lava con una mezcla (1:1) metanol/agua y con eter etílico, y se seca al - aire.

Por espectroscopia infrarroja se ha identificado como una mezcla del complejo catiónico y del areno complejo. Bajo ninguna condición experimental se ha podido aislar el complejo catiónico puro.

Para el caso de la 2,4-metilpiridina en la descripción del - compuesto catiónico XXXIV se describen las condiciones experimentales que han llegado a obtener el complejo catiónico, el areno complejo y la mezcla de ambos.

### III.B. PRODUCTOS DE PARTIDA Y TECNICAS INSTRUMENTALES.

#### 1.- Productos de partida

Bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio (I)

Perclorato de bis(norbornadieno) rodio (I)

Para la preparación de los complejos descritos en este trabajo se han utilizado el complejo dímero bis(norbornadieno) di- $\mu$ -cloro dirodio (I), que se ha sintetizado según el método de Abel et al. (79), por reacción de  $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  con 2,5-norbornadieno en etanol, y perclorato de bis(norbornadieno) rodio (I) sintetizado por reacción del complejo dímero anteriormente citado con exceso de 2,5-norbornadieno en presencia de  $\text{AgClO}_4$  (72)

Los reactivos empleados  $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , 2,5 norbornadieno son productos comerciales (R.A.) de las casas Alfa Products y Merck - respectivamente.

#### 2.- Ligandos auxiliares

En la preparación de los complejos diolefínicos de rodio (I) - se han utilizado como ligandos auxiliares:

Piridina y las piridinas mono y disustituidas 2-metilpiridina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, 2,4-dimetilpiridina, 2,5-dimetilpiridina, 2,6-dimetilpiridina, 3,4-dimetilpiridina, 3,5-

-dimetilpiridina, 2-bencilpiridina, 4-bencilpiridina y 2-metoxipiridina. Todos ellos productos comerciales de las casas Merck, Fluka y Koch-Light.

Se han utilizado también las bipyridinas 2,2'-bipyridina, -1,10-fenantrolina y 2,9-dimetilfenantrolina, productos comerciales de las casas Scharlau y Fluka.

Por último se han empleado ligandos dadores por el átomo de fósforo, trifenilfosfina y triarilfosfinas sustituidas en distintas posiciones del anillo fenilo: tri(3-metilfenil)fosfina, tri(4-metilfenil)fosfina, tri(4-metoxifenil)fosfina, tri(4-clorofenil)fosfina y tri(4-fluorofenil)fosfina. Todos son productos comerciales de la casa Maybridge chemical, Co. Ltd.

### 3.- Agentes precipitantes

Para la formación de los complejos en fase sólida  $[\text{Rh}(\text{diolefina})\text{L}_2]\text{A}$ , se han utilizado como agentes precipitantes  $\text{NaClO}_4$  y  $\text{NaBPh}_4$  de los productos comerciales de la casa Carlo Erba.

#### 4.- Gases

Las reacciones de hidrogenación y carbonilación de los complejos se han llevado a cabo utilizando monóxido de carbono hidrógeno comerciales sin purificación previa.

#### 5.- Técnicas instrumentales

Espectroscopía infrarroja.- Los espectros infrarrojos de los complejos tomados en la región de  $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  lo han sido en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER 325.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ .- Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  se han tomado en un aparato PERKIN-ELMER R12, operando a  $60\text{ MHz}$  y se ha utilizado tetrametilsilano como sustancia de referencia.

Análisis elemental.- Los análisis de carbono hidrógeno y nitrógeno se han realizado en analizadores convencionales a escala micro y semimicro.

Medidas de conductividad.- Las medidas de conductividad de todos los nuevos compuestos obtenidos se han realizado en disolución de acetona con un aparato de la casa PHILIPS PR9500 y célula de medida PR9512/00.

#### IV.- CONCLUSIONES

#### IV.- CONCLUSIONES

En este trabajo se recoge la preparación de cuarenta nuevos compuestos, que han sido caracterizados por análisis elemental, espectroscopía infrarroja, medidas de conductividad y en algunos casos por medidas de resonancia magnética nuclear.

Del estudio de estos compuestos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- Se han preparado nuevos complejos tetracoordinados de rodio(I) de formulación general  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  donde L son ligandos - de tipo piridina.
- 2.- La reacción de los complejos  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{ClO}_4$  con hidrógeno a presión atmosférica y temperatura ambiente conduce a disolu-- ciones catalíticamente activas en proceso de hidrogenación de varios substratos orgánicos insaturados. Dichos complejos - - reaccionan también con monóxido de carbono a presión atmosfé- rica y temperatura ambiente.
- 3.- Se ha preparado una nueva familia de complejos mixtos de for- mulación  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  y  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}\{\text{P}(\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ ,

donde L = 2-metilpiridina y 2,4-dimetilpiridina.

- 4.- Se ha preparado una nueva serie de complejos tetracoordinados del tipo  $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$  para L = piridina y 2-metoxipiridina en la que se establece una dependencia entre la fortaleza del enlace carbono-oxígeno del grupo carbonilo, y la basicidad de las fosfinas, determinada mediante la espectroscopía infrarroja.
- 5.- Los complejos tetracoordinados mencionados en la conclusión anterior, presentan una reacción de sustitución del ligando monodentado, piridina o 2-metoxipiridina, por los ligandos bidentados bipiridina y fenantrolina, que conduce a la formación de nuevos complejos pentacoordinados de formulación general  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L-L})\{\text{P}(4\text{-R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]\text{ClO}_4$ .
- 6.- Se ha establecido que existe una competencia entre la capacidad coordinativa de los ligandos nitrogeno dadores y el anión tetrafenilborato. La formación del arenio complejo por coordinación  $\pi$  de un anillo fenilo del grupo tetrafenilborato al átomo metálico, es función del impedimento estérico que puede originar el ligando nitrogeno dador.

7.- En relación con la conclusión anterior se aislan y caracterizan nuevos complejos catiónicos de formulación  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{L}_2]\text{BPh}_4$ , donde L son ligandos monodentados de tipo piridina e isoquinoleína, o bidentados como bipyridina, fenantrolina y 2,9-dimetilfenantrolina.



## V.- BIBLIOGRAFIA

## V.- BIBLIOGRAFIA

- 1) M.Green, T.A. Kuc y S.H. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2334 (1971).
- 2) R.H. Crabtree, A. Gautier, G. Giordano y T. Khan, J. Organometal. Chem., 141 , 113 (1977) .
- 3) B.F.G. Johnson, J. Lewis y D.A. White, J. Amer. Chem. Soc., 91, - 5186 (1969)
- 4) B.F.G. Johnson, J. Lewis y D.A. White, J. Chem. Soc., (A), 2699 - (1971)
- 5) J.R. Shapley, R.R. Schrock y J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2816 (1969)
- 6) R.R. Schrock y J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2397 (1971)
- 7) R.R. Schrock y J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 93, 3089 (1971)
- 8) L.M. Haines, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5, 399 (1969)
- 9) L.M. Haines, Inorg. Chem., 9, 1517 (1970)
- 10) L.M. Haines, Inorg. Chem., 10, 1685 (1971)
- 11) J.V. Heras, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid - (1979)
- 12) M.D. Fryzuk y B. Bosnich, J. Amer. Chem. Soc., 99, 6262 (1977)
- 13) D. Sinou y H.B. Kagan, J. Organometal. Chem., 114, 325 (1976)
- 14) A. Levi, G. Modena y G. Scorrano, Chem. Comm., 6 (1975)
- 15) J.M. Brown y P.A. Chalomer, Chem. Comm., 321 (1978)
- 16) R. Glasser, S. Geresh y J. Blumenfeld, J. Organometal. Chem., 112, 355 (1976)

- 17) M. Fiorini, F. Marcati y G.M. Giongo, J. Mol. Cat., 4, 112 (1978)
- 18) W.S. Knowles, M.J. Sabacky y B.D. Vineyard, Adv. Chem. Ser., 132 (1974)
- 19) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard y D.J. Weinkauff, J. - Amer. Chem. Soc., 97, 2567 (1975)
- 20) B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman y D.J. - Weinkauff, J. Amer. Chem. Soc., 99, 5946 (1977)
- 21) G.L. Bachman, B.D. Vineyard, Patente Alemana, 2 638 071
- 22) G. Descotes, D. Lafont y D. Sinou, J. Organometal. Chem., 150, - C14 (1978)
- 23) W.R. Cullen y E.S. Yeh, J. Organometal. Chem., 139, C13 (1977)
- 24) K. Achiwa, Tetrahedron Lett., 1475 (1978)
- 25) K. Achiwa, Chem. Lett., 561 (1978)
- 26) I. Ogima, T. Kagure y K. Achiwa, Chem. Lett., 567 (1978)
- 27) W.R. Cullen y Y. Sugi, Tetrahedron Lett., 1635 (1978)
- 28) K. Yamamoto, T. Hayashi, Y. Uramoto, R. Ito y M. Kumada, J. Orga-  
nometal. Chem., 118, 331 (1976)
- 29) M. Tanaka, Y. Watonabe, T. Misudo, H. Iwane y Y. Takegomi, Chem.  
Lett., 239 (1973)
- 30) A.J. Solodar Patente Alemana 2 306 222
- 31) P. Bonvicini, A. Levi, G. Modena y G. Scorrano, Chem. Comm., 1188 (1972)
- 32) A.J. Solodar, Chem. Techrd. 421 (1975)
- 33) C.J. Sih, J.B. Heather, Patente U.S.A. 3 968 141

- 34) A.J. Solodar, Patente Alemana 2 312 924
- 35) S. Toros, B. Heil y L. Markó, J. Organometal. Chem., 159, 401 (1978)
- 36) M. Fiorini, F. Marcati y G.M. Giongo, J. Mol. Cat., 3, 385 (1978)
- 37) T. Hayashi, T. Mise y M. Kumada, Tetrahedron Lett., 4351 (1973)
- 38) K. Yamamoto, T. Hayashi y M. Kumada, J. Organometal. Chem., 54, - C45 (197 )
- 39) R.R. Schrock y J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2134 (1976)
- 40) R.R. Schrock y J.A. Osborn, Inorg. Chem., 9, 2339 (1970)
- 41) R.R. Schrock y J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 98, 4450 (1976)
- 42) R.R. Schrock y J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2143 (1976)
- 43) R.H. Crabtree, Chem. Comm., 617 (1975)
- 44) R.R. Schrock y J.A. Osborn, Chem. Comm., 567 (1970)
- 45) F. Strukul, M. Bonivento, M. Graziani, E. Cernia y N. Palladino, Inorg. Chim. Acta, 12, 15 (1975)
- 46) K. Vrieze, H.C. Volger y A.P. Pratt, J. Organometal. Chem., 15, 195 (1968)
- 47) B. Denise y G. Pannetier, J. Organometal. Chem., 148, 155 (1978)
- 48) L.A. Oro y J.V. Heras, Inorg. Chim. Acta, 32, L37 (1979)
- 49) H.C. Volger, M.M.P. Gaasbeek, H. Hogeveen y K. Vrieze, Inorg. - Chim. Acta, 3, 145 (1969)
- 50) R. Usón, L.A. Oro, C. Claver, M.A. Garralda y J.M. Moretó, J. - Mol. Cat., 4, 231 (1978)
- 51) L.A. Oro, A. Manrique y M. Royo, Transition Met. Chem., 3, 383 (1978)

- 52) R.H. Crabtree y H. Felkin, J. Mol. Cat., 5, 75 (1979)
- 53) M. Green, T.A. Kuc y S.H. Taylor, Chem. Comm., 1553 (1970)
- 54) M. Green y T.A. Kuc, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 832 (1972)
- 55) M. Green y T.A. Kuc, Patente Inglesa 1 316 798
- 56) M. Green y T.A. Kuc, Patente Alemana 2 153 314
- 57) M. Green y T.A. Kuc, Patente Alemana 2 153 332
- 58) C. Cocevar, G. Mestroni y A. Camus, J. Organometal. Chem., 35, 389 (1972)
- 59) G. Mestroni, A. Camus y G. Zassinovich, J. Organometal. Chem., 65, 119 (1974)
- 60) G. Zassinovich, G. Mestroni y A. Camus, J. Organometal. Chem., 91, 379 (1975)
- 61) C. Monti-Bragadin, T. Giraldi, M. Cantini, G. Zassinovich y G. Mestroni, FEBS Letters, 43, 13 (1974)
- 62) T. Giraldi, G. Zassinovich y G. Mestroni, Chem. Biol. Interact., 9, 389 (1974)
- 63) C. Monti-Bragadin, B. Pani, M. Cantini, T. Giraldi, G. Mestroni y G. Zassinovich, G. Ital. Chemioter., 21, 109 (1974)
- 64) G. Zassinovich, A. Camus y G. Mestroni, J. Organometal. Chem., 133, 377 (1977)
- 65) G. Zassinovich, G. Mestroni y A. Camus, J. Mol. Cat., 2, 63 (1977)
- 66) G. Mestroni, G. Zassinovich y A. Camus, J. Organometal. Chem., 140, 63 (1977)
- 67) B. Denise y G. Pannetier, J. Organometal. Chem. 63, 423 (1973)

- 68) D. Brodzki y G. Pannetier, J. Organometal. Chem., 63, 431 (1973)
- 69) R. Usón, L. A. Oro, J. Artigas y R. Sariego, J. Organometal. Chem. (en prensa)
- 70) R. Usón, L.A. Oro, C. Claver y M.A. Garralda, J. Organometal. Chem., 105, 365 (1976)
- 71) R. Usón, L.A. Oro, J.A. Cuchi y M.A. Garralda, J. Organometal. Chem., 116, C35 (1976)
- 72) R. Usón, L.A. Oro, M.A. Garralda, M.C. Claver y P. Lahuerta, Transition Metal. Chem., 4, 55 (1979)
- 73) R. Usón, L.A. Oro, F. Ibañez, Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 31, - 169 (1975)
- 74) B. Denise y G. Pannetier, J. Organometal. Chem., 161, 171 (1978)
- 75) N.G. Connelly, P.T. Draggett, M. Green y T.A. Kuc, J. Chem. Soc., Dalton, 70 (1977)
- 76) S.Montelatici, A. Van der Ent, J.A. Osborn y G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A, 1054 (1968)
- 77) C. O'Connor y G. Wilkinson, Tetrahedron Lett, 1375 (1969)
- 78) G. Dolcetti y N.W. Hoffman, Inorg. Chim. Acta, 9, 269 (1974)
- 79) E. W. Abel, M.A. Bennet y G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3178 (1959)
- 80) B.J. Hattaway y A.E. Underhill, J. Chem. Soc., 3091 (1961)
- 81) J. Peone Jr. y L. Vaska, Angew. Chem. Internat. Edit., 10, 511 (1971)
- 82) J.A. Zakharova, Y.V. Salyn, I.A. Garbouzova, V.T. Aleksanyan y M. A.Proianichnicova, J. Organometal. Chem., 102, 227 (1975)

- 83) J.R. Durig, B.R. Mitchell, D.W. Sink, J.N. Willis y A.S. Wilson, Spectrochim. Acta, 23A, 1121 (1967)
- 84) E. Spinner, J. Chem. Soc., 3860 (1963)
- 85) R.E. De Simone y R.S. Drago, Inorg. Chem., 8, 2517 (1969)
- 86) M. Ghedini, G. Dolcetti y G. Denti, Transition Met. Chem, 3, 177 (1978)
- 87) P.T. Draggett, M. Green y S.F.W. Lowrie, J. Organometal. Chem., 135, C60 (1977)
- 88) L.A. Oro y R. Sariego, Comunicación privada
- 89) C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland (1971)
- 90) R. Sariego, Tesina de Licenciatura, Universidad de Zaragoza (1979)
- 91) R. Ugo, F. Bonati y M. Fiore, Inorg. Chim. Acta, 2, 463 (1968)
- 92) G.K.N. Reddy y B.R. Ramesh, J. Organometal. Chem., 87, 347 (1975)
- 93) G.K.N. Reddy y C.H. Susheelamma, Chem. Comm., 54 (1970)
- 94) P.S. Pregosin y R.W. Kunz,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer-Verlag, Berlin (1979)
- 95) J.F. Nixon y A. Pidcock, Ann. Rev. N.M.R. Spectroscopy, Vol. 2, - Academic Press, Londres (1969)
- 96) G.K.N. Reddy y B.R. Ramesh, J. Organometal. Chem., 67, 443 (1974)
- 97) A.A. Schilt y R.C. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 211 (1959)
- 98) R. Usón, P. Lahuerta, D. Carmona, L.A. Oro y K. Hildenbrand, J. Organometal. Chem., 157, 63 (1978)
- 99) M.J. Nolte, G. Gafner y L.M. Haines, Chem. Comm., 1406 (1969)

- 100) L.A. Oro, E. Pinilla y M.L. Tenajas, J. Organometal. Chem., 148, 81 (1978)
- 101) P. Lahuerta, J. Reyes y L.A. Oro, Resúmenes de la "IX Internacional Conference on Organometallic Chemistry", Dijon, Francia, - 1979, 30 F.